

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marija Karamarko

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Ivica Garašić

Student:

Marija Karamarko

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Ivici Garašiću na ukazanom povjerenju i stručnom vođenju kroz izradu završnog rada.

Posebno se zahvaljujem asistentu Ivanu Juriću, mag. ing. mech. na velikom razumijevanju, strpljenju i pomoći u svim segmentima izrade ovog rada.

Također zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za zavarivanje te Laboratorija za materijalografiju na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Marija Karamarko



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Marija Karamarko** Mat. br.: 0036470688

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **ANALIZA MIKROSTUKTURE PRI ADITIVNOJ PROIZVODNJI DUPEKS ČELIKA ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM**

Naslov rada na engleskom jeziku: **ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE IN WIRE AND ARC ADDITIVELY MANUFACTURED DUPLEX STAINLESS STEEL**

Opis zadatka:

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati aditivnu proizvodnju čeličnih materijala električnim lukom i žicom te navesti primjere primjene u praksi. Detaljno obraditi dupleks čelike te analizirati zavarljivost istih. Navesti i opisati mikrostrukturne faze koje se mogu pojaviti pri zavarivanju.

U eksperimentalnom dijelu rada na uzorcima izrađenim aditivnom proizvodnjom dupleks čelika električnim lukom i žicom potrebno je identificirati prisutne mikrostrukturne faze. Na istim uzorcima ispitati utjecaj parametara zavarivanja i sastava zaštitnog plina na kvalitetu površine i mikrostrukturu. Analizom podataka utvrditi optimalnu tehnologiju aditivne proizvodnje dupleks čelika električnim lukom i žicom.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. studenog 2017.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Ivica Garašić

Rok predaje rada:

1. rok: 23. veljače 2018.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.
3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.
3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS KRATICA	V
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD.....	1
2. ADITIVNA PROIZVODNJA	2
2.1. Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom – WAAM	6
2.2. Materijali kod WAAM postupka	7
2.2.1. Titan i njegove legure	8
2.2.2. Aluminijski i njegove legure	8
2.2.3. Čelici	9
2.3. Prednosti i nedostaci WAAM postupka.....	11
2.4. Primjena WAAM postupka.....	13
3. DUPLEKS ČELICI	14
3.1. Mikrostruktura dupleks čelika	15
3.1.1. Utjecaj legiranih elemenata na mikrostrukturu.....	16
3.1.2. Utjecaj režima toplinske obrade i zavarivanja na mikrostrukturu	19
3.1.3. Uloga zaostalih naprezanja kod dupleks nehrđajućih čelika	28
3.2. Svojstva dupleks nehrđajućih čelika	29
3.3. Zavarljivost dupleks čelika	30
4. EKSPERIMENTALNI DIO	36
4.1. Ispitivanje teksture površine	38
4.2. Analiza mikrostrukture	43
4.2.1. Analiza svjetlosnim mikroskopom	49
4.2.2. Analiza mikrostrukture SEM mikroskopom.....	54
4.3. Analiza rezultata	58
5. ZAKLJUČAK.....	59
LITERATURA.....	60
PRILOZI.....	63

POPIS SLIKA

Slika 1.	Faze aditivne proizvodnje [3].....	3
Slika 2.	Tvorevina: a) 3D model, b) STL datoteka [4].....	3
Slika 3.	Podjela postupaka aditivne proizvodnje metalnih komponenti [6]	5
Slika 4.	Zid izrađen WAAM postupkom [9]	7
Slika 5.	Komponenta izrađena od dupleks nehrđajućeg čelika WAAM postupkom [14]..	10
Slika 6.	Komponenta od austenitnog nehrđajućeg čelika izrađena WAAM postupkom [15]	11
Slika 7.	Shematski prikaz valjanja [9]	13
Slika 8.	Model krila od visokočvrstog čelika izrađenog WAAM postupkom [17].....	13
Slika 9.	Mikrostruktura dupleks čelika [21].....	16
Slika 10.	Promjena strukture rešetke čelika pod utjecajem nikla [20]	17
Slika 11.	Promjena mikrostrukture pod utjecajem nikla [20].....	18
Slika 12.	Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70 % Fe [18]	20
Slika 13.	Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima [19].....	21
Slika 14.	TTT dijagram raznih precipitata u dupleks čelicima [22]	22
Slika 15.	Model nastanka i rasta sigma faze [22]	23
Slika 16.	Morfologija sigma faze u ovisnosti o temperaturi precipitacije; a)750 °C, b)850 °C, c)950 °C [23].....	23
Slika 17.	Udio kroma preko sigma faze na granici ferit-austenit [19]	24
Slika 18.	Razlika između chi i sigma faze prikazana optičkim mikroskopom [24]	25
Slika 19.	Sekundarni austenit promatran SEM mikroskopom [24].....	26
Slika 20.	R faza promatrana SEM mikroskopom [24]	26
Slika 21.	Schaeffler-ov dijagram [29]	32
Slika 22.	Makrostruktura zavarenog spoja dupleks čelika s uvećanjem 18:1 [19].....	34
Slika 23.	Robotska stanica Almega OTC AX V6 [6].....	36
Slika 24.	Zid izrađen WAAM postupkom [30]	37
Slika 25.	Odrežani zid s podloge za navarivanje [30]	38
Slika 26.	3D pogled površine uzorka 2.....	39
Slika 27.	3D pogled površine uzorka 3.....	40
Slika 28.	3D pogled površine uzorka 4.....	41
Slika 29.	3D pogled površine uzorka 5.....	42
Slika 30.	Epruvete izrezane iz zida izrađenog WAAM postupkom	43
Slika 31.	Prikaz pozicije s koje su izvađene ispitne epruvete	43
Slika 32.	Tračna pila GBS 185 Eco AutoCut	44
Slika 33.	Izgled ispitnih uzoraka nakon rezanja	44
Slika 34.	Uređaj Pneumet Press.....	45
Slika 35.	Smjerovi analize mikrostrukture s pripadajućim oznakama	46
Slika 36.	Uređaj za brušenje uzoraka	46
Slika 37.	Uređaj za poliranje uzoraka.....	47
Slika 38.	Izgled uzorka prije nagrizanja površine	47
Slika 39.	Uređaj za nagrizanje	48
Slika 40.	Nagriženi i nenagriženi uzorak.....	48
Slika 41.	Svjetlosni mikroskop GX51	49
Slika 42.	Mikrostruktura uzorka 2 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	50

Slika 43.	Mikrostruktura uzorka 2 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	50
Slika 44.	Mikrostruktura uzorka 3 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	50
Slika 45.	Mikrostruktura uzorka 3 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	51
Slika 46.	Mikrostruktura uzorka 4 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	51
Slika 47.	Mikrostruktura uzorka 4 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	51
Slika 48.	Mikrostruktura uzorka 5 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	52
Slika 49.	Mikrostruktura uzorka 5 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C	52
Slika 50.	Analiza mikrostrukture pomoću programa ImageJ	53
Slika 51.	SEM mikroskop.....	54
Slika 52.	Mikrostruktura uzorka 2 promatrana SEM mikroskopom	55
Slika 53.	Mikrostruktura uzorka 3 promatrana SEM mikroskopom	55
Slika 54.	Mikrostruktura uzorka 4 promatrana SEM mikroskopom	56
Slika 55.	Mikrostruktura uzorka 5 promatrana SEM mikroskopom	57

POPIS TABLICA

Tablica 1. Materijali koji se primjenjuju kod WAAM postupka [11].....	8
Tablica 2. Cijena dodatnog materijala kod WAAM postupka [10]	9
Tablica 3. Kemijski sastav žice i ploče korištenih u istraživanju [13]	9
Tablica 4. Uzroci pojedinih grešaka kod WAAM postupka [9].....	12
Tablica 5. Podjela nehrđajućih čelika prema mikrostrukturi [19].....	14
Tablica 6. Primjeri pripreme spojnih mjesta [20].....	35
Tablica 7. Kemijski sastav dodatnog materijala [30]	36
Tablica 8. Mješavine zaštitnih plinova [30]	37
Tablica 9. Parametri teksture površine	38
Tablica 10. Parametri teksture površine uzorka 2	39
Tablica 11. Parametri teksture površine uzorka 3	40
Tablica 12. Parametri teksture površine uzorka 4	41
Tablica 13. Parametri teksture površine uzorka 5	42

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
3D	Trodimenzionalno
Al	Aluminij
AM	Aditivna proizvodnja (engl. Additive Manufacturing)
AMF	Datoteka modela pri primjeni za aditivne postupke (engl. Additive Manufacturing File)
ASME	The American Society of Mechanical Engineers
ASTM	Američko društvo za ispitivanje i materijale (engl. American Society for Testing and Materials)
BCC	Prostorno centrirana kubična rešetka (engl. Body Centered Cubic Lattice)
BTF	Omjer mase sirovca i gotovog proizvoda (engl. Buy-to-fly)
CAD	Konstruiranje pomoću računala (engl. Computer Aided Design)
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakar
EBF ³	Aditivna proizvodnja žicom i elektronskom zrakom (engl. Electron Beam Freeform Fabrication)
EBM	Taljenje s pomoću snopa elektrona (engl. Electron Beam Melting)
FCAW	Elektrolučno zavarivanje taljivom praškom punjenom žicom (engl. Flux-Cored Arc Welding)
FCC	Plošno centrirana kubična rešetka (engl. Face Centered Cubic Lattice)
GMAW	Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom inertnog plina (MIG)
GTAW	Elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom (TIG)
HRK	Hrvatska kuna
LENS	Lasersko taloženje metala do gotovog oblika (engl. Laser Engineered Net Shaping)
MAG	Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti aktivnog plina (engl. Metal Active Gas)

MIG	Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti inertnog plina (engl. Metal Inert Gas)
MMA	Elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom (engl. Manual Metal Arc Welding)
Mn	Mangan
Mo	Molibden
N	Dušik
NASA	Američka svemirska agencija (engl. The National Aeronautics and Space Administration)
Nb	Niobij
Ni	Nikal
RM	Brza (izravna) proizvodnja (engl. Rapid Manufacturing)
RP	Brza proizvodnja prototipova (engl. Rapid Prototyping)
RT	Brza proizvodnja kalupa i alata (engl. Rapid Tooling)
SAW	Elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom praška (EPP)
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
Si	Silicij
SLM	Selektivno lasersko taljenje (engl. Selective Laser Melting)
SMAW	Elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom (MMA)
STL	Triangulizacijska datoteka (engl. Standard Tessellation Language)
Ti	Titan
TIG	Elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom (engl. Tungsten Inert Gas)
TTT	Anizotermički dijagram (engl. Temperature Time Transformation)
V	Vanadij
WAAM	Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (engl. Wire and Arc Additive Manufacturing)
WLAM	Aditivna proizvodnja žicom i laserom (engl. Wire and Laser Additive Manufacturing)
ZUT	Zona utjecaja topline

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
KV	J	Udarni rad loma po Charpyu
l	nm	Duljina
m	kg	masa
t	h	Vrijeme
ϑ	°C	Temperatura

SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada opisana je aditivna proizvodnja s posebnim osvrtom na proizvodnju čeličnih materijala postupkom aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (WAAM). Opisana su svojstva i zavarljivost dupleks nehrđajućih čelika, a detaljnije je opisana njihova mikrostruktura.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su površinska svojstva i određeni parametri teksture površine uzorka izrađenog WAAM postupkom. Na uzorcima izrađenima WAAM postupkom ispitan je utjecaj parametara zavarivanja i sastava zaštitnog plina na kvalitetu površine i mikrostrukturu. Temeljem dobivenih rezultata utvrđena je optimalna tehnologija aditivne proizvodnje dupleks čelika električnim lukom i žicom.

Ključne riječi: dupleks nehrđajući čelici, WAAM, mikrostruktura

SUMMARY

In the theoretical part, additive manufacturing is described with special reference to the wire and arc manufacturing of steel materials. The properties and weldability of duplex stainless steels are described, and their microstructure is described in more details.

In the experimental part, the surface properties of the wall produced with WAAM method were examined and height parameters were specified. On the samples of duplex stainless steel produced by wire and arc additive manufacturing, the influence of the welding parameters and protective gas on the surface quality and microstructure was examined. Based on the obtained results, the optimum technology for wire and arc additive manufacturing of duplex stainless steels was established.

Key words: duplex stainless steels, WAAM, microstructure

1. UVOD

Aditivna proizvodnja je široko primjenjiva jer pruža mogućnost korištenja širokog spektra materijala te izradu modela komplicirane geometrije. Njezine glavne odlike su kratko vrijeme izrade proizvoda te ušteda materijala što ju čini posebno pogodnom za izradu proizvoda od skupljih materijala.

Postupci aditivne proizvodnje koji koriste prašak kao dodatni materijal su bolje razvijeni od postupaka koji kao dodatni materijal koriste žicu, ali budući da je pri korištenju praška kao dodatnog materijala depozit vrlo nizak ti su postupci prikladni samo za izradu dijelova manjih dimenzija. Postupci koji koriste žicu kao dodatni materijal razlikuju se s obzirom na izvor energije. Postupak WAAM (engl. *Wire and Arc Additive Manufacturing*) jedan je od novijih postupaka aditivne proizvodnje te omogućava proizvodnju metalnih komponenti navarivanjem sloj po sloj, a kao izvor topline koristi se električni luk.

Titan i aluminij sa svojim legurama trenutno su najčešće korišteni materijali koji se koriste kod WAAM postupka, ali zbog puno prihvatljivije cijene porastao je interes za aditivnom proizvodnjom čelika, a zbog svojih superiorinih korozijskih i vrlo dobrih mehaničkih svojstava posebno su zanimljivi dupleks nehrđajući čelici.

Mikrostruktura dupleks čelika sastoji se od austenita i ferita u podjednakim volumnim udjelima, zbog čega je u početku njihova primjena bila ograničena. Nakon što su riješeni problemi koji su ograničavali njihovu primjenu, poput zavarljivosti, krhkosti i loše korozijske postojanosti, dupleks čelici postali su široko primjenjivi.

Danas se dupleks čelici najviše primjenjuju u industriji nafte i plina, petrokemijskoj industriji, kemijsko-procesnoj te prehrambenoj industriji, a primjenu sve više nalaze u brodogradnji, gradnji mostova te automobilske i zrakoplovnoj industriji.

2. ADITIVNA PROIZVODNJA

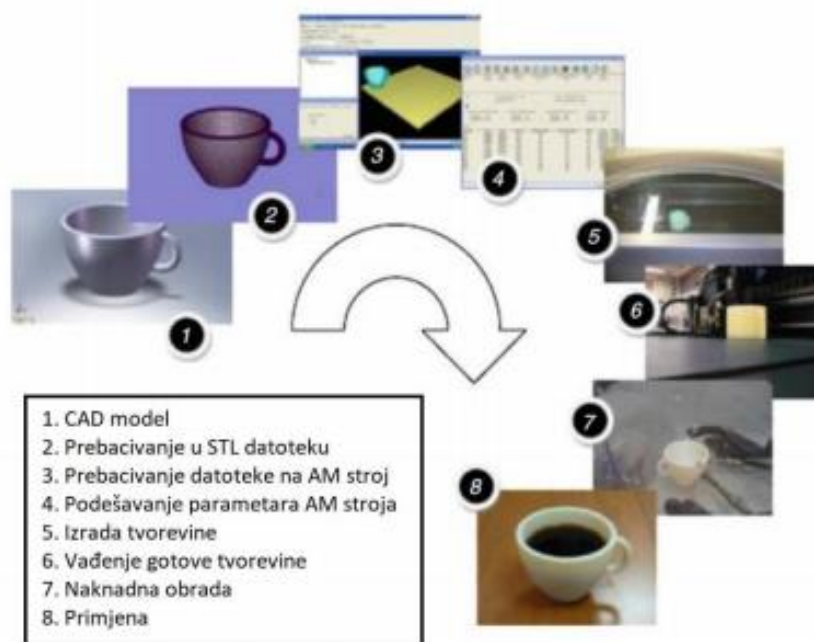
Prema ASTM-u (engl. *American Society for Testing and Materials*) aditivna proizvodnja je proces povezivanja materijala pri izradi objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj na sloj, što je suprotno postupcima obrade odvajanjem čestica [1].

Brza proizvodnja prototipova (engl. *Rapid Prototyping – RP*) počela se razvijati 1980-ih godina i samo se upotrebljavala za izradu prototipova dok su se paralelno razvijali postupci brze izrade proizvodnje kalupa (engl. *Rapid Tooling – RT*) što su zajedno činili brzu proizvodnju (engl. *Rapid Manufacturing – RM*). Prema normi ASTM F42 koja je donesena 2009. rabi se izraz aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing – AM*) [2].

Aditivna proizvodnja služi za izradu modela komplicirane geometrije, prototipova, dijelova kalupa i alata. Postoji puno različitih postupaka, ali najčešće se temelje na dodavanju materijala sloj po sloj. Glavna odlika aditivne proizvodnje je direktna proizvodnja izravno iz 3D CAD modela bez planiranja procesa, izrade kalupa itd [3].

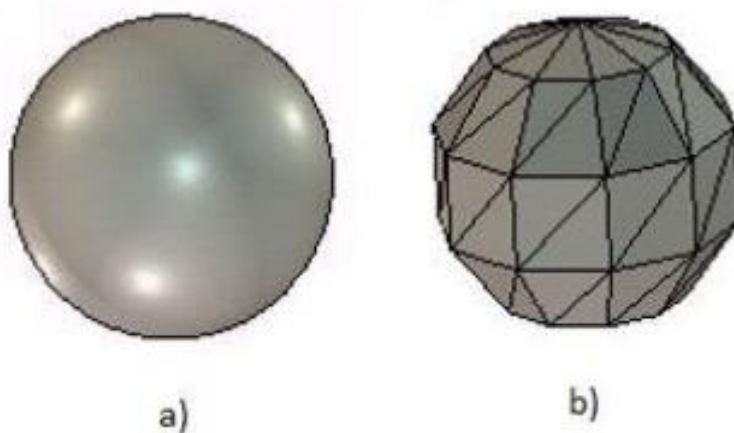
Načelo aditivne proizvodnje uvijek je isto neovisno o postupku, a dijeli se na sljedeće faze (slika 1) [3]:

1. izrada 3D CAD modela
2. pretvaranje 3D CAD modela u STL datoteku
3. prebacivanje STL datoteke na stroj za aditivnu proizvodnju
4. podešavanje parametara stroja
5. proizvodnja tvorevine
6. vađenje gotove tvorevine
7. naknadna obrada, ako je potrebna
8. uporaba.



Slika 1. Faze aditivne proizvodnje [3]

Postupak aditivne proizvodnje počinje izradom 3D CAD modela. Takav model se sprema u STL datoteku (engl. *Standard Tessellation Language*) koja model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta (slika 2). STL datoteka ne podržava boje pa je 2009. godine uvedena AMF datoteka (engl. *Additive Manufacturing File*) koja objekt opisuje pomoću raspoređenih vektora. Svaki objekt opisan je kao grupa nepreklopljenih volumena koji su opisani kao mreža trokuta koja povezuje grupu točaka. AMF datoteka podržava zadavanje opisa objektu, vrstu materijala i boje pojedinog volumena i trokuta u mreži [3].



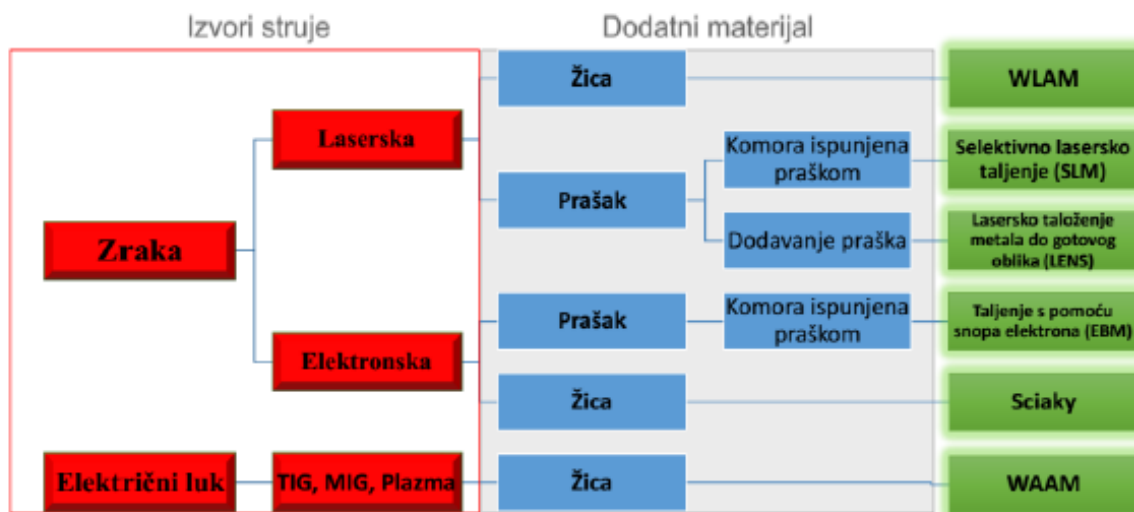
Slika 2. Tvorevina: a) 3D model, b) STL datoteka [4]

U zadnjih 30 godina, aditivna proizvodnja metalnih komponenti je doživjela veliku primjenu i privukla veliku pažnju u mnogim granama industrije, posebice za izradu dijelova i prototipova. U početku se AM koristila za proizvodnju dijelova od polimera u istraživačke svrhe, a danas se koriste za izradu gotovih komponenti. Mogućnosti izrade prototipova u kratkom vremenu iz CAD modela omogućila je primjenu AM u zrakoplovnoj industriji, autoindustriji i industriji za brzu izradu alata. Danas su mnoga istraživanja usmjerena proizvodnji metalnih komponenti kompleksne geometrije, s materijalima poput titana i nikla s kojima se klasičnim metodama teško može ekonomično proizvoditi [5].

Postupci koji koriste prašak kao dodatni materijal bolje su razvijeni od postupaka koji za dodatni materijal koriste žicu. Razlog tome je to što prašak omogućava proizvodnju dijelova s vrlo visokom geometrijskom točnošću. Tipična debljina slojeva proizvedenih ovim postupkom kreće se između 20 μm i 100 μm , tolerancije proizvedenih dijelova iznose $\pm 0,05$ mm, dok se kvaliteta površine kreće između 9 μm i 16 μm . Glavna mana postupaka koji koriste prašak za dodatni materijal je iznimno niska proizvodnost, tj. prosječni depozit materijala iznosi 10 g/min, što uvelike ograničava proizvodnju pa se koristi samo za izradu dijelova malih dimenzija [5].

Ovisno o izvoru energije za zavarivanje, postupak aditivne proizvodnje žicom može se podijeliti u tri grupe: zavarivanje laserom, elektronskim snopom i električnim lukom. Proizvodnost aditivnog postupka sa žicom puno je veća od proizvodnosti postupaka koji koriste prašak kao dodatni materijal. Također, korištenje žice kao dodatnog materijala je ekološki prihvatljiviji postupak i operateri nisu izloženi prašku koji ima potencijalno negativan utjecaj na zdravlje. Količina depozita kreće se do 2500 cm^3/h (330 g/min za nehrđajuće čelike). Postoji velika razlika između količine depozita i rezolucije između ove dvije vrste postupaka pa treba odabrati onoga koji je pogodniji za izradu određene komponente. Tako je postupak sa žicom ekonomski isplativiji kod izrade velikih komponenti zbog veće količine depozita, ali posljedica toga su smanjena rezolucija i geometrijska točnost proizvedenih komponenti. Žica kao dodatni materijal je višestruko jeftinija i dostupnija od praška što je značajna prednost u odnosu na postupke koji koriste prašak [5].

Na slici 3 prikazana je podjela postupaka aditivne proizvodnje za izradu metalnih komponenti.



Slika 3. Podjela postupaka aditivne proizvodnje metalnih komponenti [6]

Procesi koji koriste prašak kao dodatni materijal su: selektivno lasersko taljenje (SLM), izravno taloženje metala (LENS), taljenje s pomoću snopa elektrona (EBM).

Selektivno lasersko taljenje je postupak kod kojeg se metalni prah u potpunosti tali što rezultira visokom gustoćom napravljenih metalnih proizvoda. Debljina sloja iznosi oko 0,02 mm. Glavni nedostaci ovog postupka je gruba površina pa je potrebna naknadna obrada i manja točnost izmjera načinjenog proizvoda [7].

LENS postupak se temelji na načelima taloženja odnosno zavarivanja. Proces započinjem djelovanjem laserske zrake na vrlo usko područje, pri čemu dolazi do lokalnog taljenja. Pomoću mlaznice se nakon toga dodaje točno određena količina novog materijala u praškastom stanju, pri čemu nastaje novi sloj metalnog proizvoda [7].

EBM postupkom proizvod se izrađuje sloj po sloj taljenjem sloja metalnog praha s pomoću snopa elektrona. Ovim postupkom mogu se raditi proizvodi od titana i njegovih legura, volframa, niobija, tantala, platine, cirkonija, nikla i njegovih legura. Izrađeni proizvodi moraju imati dodatke za naknadnu obradu na konačne izmjere [7].

U procese koji koriste žicu kao dodatni materijal ubrajaju se WAAM, WLAM, Sciaky. Razlikuju se međusobno s obzirom na izvor energije. Laserski izvori su popularni zbog velike preciznosti, ali imaju jako malu iskoristivost (2 – 5 %). Elektronski izvori imaju nešto višu iskoristivost (15 – 20 %), ali zahtijevaju veliki vakuum kako bi se mogli proizvesti dijelovi za zrakoplovnu industriju. Za razliku od laserskih i elektronskih izvora, elektrolučni izvori poput MAG-a i TIG-a mogu imati iskoristivost čak do 90 % u određenim okolnostima. Uz to,

oprema za elektrolučne izvore je relativno jeftina u odnosu na laserske i elektronske izvore [5].

WLAM postupak se koristi za proizvodnju metalnih dijelova velike gustoće. Sustav za WLAM se sastoji od lasera, sustava automatskog dodavanja žice, robota ili CNC portalnog stroja. Princip rada se zasniva na laserskoj zruci koja je usmjerena prema podlozi i metalnoj žici koja se dodaje te dolazi do taljenja i stvaranja metala zavaru. Pomicanjem laserske zrake i žice ili podloge, dolazi do skrućivanja metala zavaru. Pomicanje se može obavljati s robotskom rukom ili pomoću CNC portalnog stroja. WLAM proces omogućuje proizvodnju komponenti od različitih metala i legura [5].

EBF³ (Sciaky) postupak je patentirala NASA s ciljem izrade dijelova složene geometrije, izradu dijelova blizu konačne geometrije (eng. *near net shape*) koji zahtijevaju manje sirovine i naknadne obrade u odnosu na klasične načine izrade. Princip rada se zasniva na usmjerenom snopu elektrona koji tale podlogu. Proces se odvija u viskom vakuumu, a u rastaljenu podlogu se dodaje metalna žica. EBF³ se može primijeniti kod bilo kojeg električki vodljivog materijala što uključuje i bakar i aluminij [5].

2.1. Aдитivna proizvodnja električnim lukom i žicom – WAAM

Postupak WAAM jedan je od novijih postupaka aditivne proizvodnje koji kao izvor topline koristi električni luk, a omogućava proizvodnju metalnih komponenti navarivanjem sloj po sloj.

Postupak je patentirao Baker 1926. godine. On je koristio elektrolučno zavarivanje za izradu 3D modela taloženjem rastaljenog materijala i nizanjem sloj po sloj [6].

Komponenta se dobiva taloženjem materijala sloj po sloj što je potpuno različito u odnosu na klasične postupke (glodanje, tokarenje) gdje se od predimenzioniranog sirovog komada rezanjem materijala dobiva gotov proizvod. Kombinacijom elektrolučnog zavarivanja i dodavanja žice, ova tehnologija omogućuje slobodu u dizajnu izratka, izradu proizvoda različitih veličina, smanjenje vremena izrade te BTF (engl. *Buy to fly*) omjer od 1,2. BTF je omjer mase sirovca i gotovog proizvoda te je poželjno da on bude što bliži jedinici. Navedene karakteristike čine postupak pogodnim za izradu funkcionalnih dijelova po narudžbi od vrlo skupih materijala [8].

Tijekom WAAM postupka toplinska energija električnog luka tali dodatni materijal u obliku

žice u kapljice metala koje se talože jedna do druge u slojevima. Kontroliranjem takvog taloženja kapljica sloj po sloj mogu se dobiti razni oblici čija najmanja širina iznosi 1 – 2 mm. Količina nataloženog materijala primjenom WAAM postupka kreće se 50 – 130 g/min, a kod postupka koji koristi laser ili elektronske zrake iznosi 2 – 10 g/min [8].

Na slici 4 prikazan je presjek zida napravljen ovim postupkom. Bitno je uočiti razliku između ukupne i efektivne širine zida. Površina B1, kao što je prikazano na slici, predstavlja efektivnu površinu dok površina B2 predstavlja površinu koju je potrebno ukloniti naknadnom obradom. Iz prikazanih površina presjeka moguće je odrediti optimalnost parametara zavarivanja, odnosno moguće je odrediti efikasnost nanošenja depozita.



Slika 4. Zid izrađen WAAM postupkom [9]

2.2. Materijali kod WAAM postupka

Materijali koji se primjenjuju kod WAAM postupka su titan, aluminij, čelik, invar, bronca, bakar i nikal. Prilikom primjene pojedinog materijala za izradu komponente WAAM postupkom cilj je postići zadovoljavajuća mehanička svojstva i spriječiti nastanak grešaka poput poroznosti [10]. Tablica 1 prikazuje najčešće primjenjivane materijale kod WAAM postupka.

Tablica 1. Materijali koji se primjenjuju kod WAAM postupka [11]

Titan	Ti-6Al-4V
Aluminij	2024, 2319, 4043, 5087
Vatrootporni materijali	Volfram, molibden, tantal
Čelik	nelegirani i niskolegirani, martenzitni, nehrđajući
Inconel	625, 718

2.2.1. Titan i njegove legure

Kod zavarivanja titana i njegovih legura nužno je koristiti komoru za zavarivanje za temperature iznad 427 °C kako bi se izbjegla oksidacija, iz tog razloga titan nije moguće navarivati u okolišnoj atmosferi, već je potrebna inertna atmosfera od 100 % argona. Koristi se standardna komora ili šator za postizanje inertne atmosfere. Za zavarivanje se ne koristi CMT proces zbog lutanja luka, nego se koriste plazma ili TIG izvori. Tijekom zavarivanja dolazi do anizotropije faza što ima negativan utjecaj na vijek trajanja i mehanička svojstva. Kod WAAM-a je to riješeno uvođenjem dodatne deformacije tijekom izrade odmah nakon svakog prolaska pištolja za zavarivanje kako bi se dobila potrebna svojstva i smanjila zaostala naprezanja u materijalu. U sustav je integriran valjak kako bi se svaki novi sloj mogao odmah deformirati. Specifičnost valjka za mehaničko deformiranje svakog prolaza je ta što se deformiranom prolazu smanjuje veličina zrna, a time se i poboljšavaju mehanička svojstva. Ovakav pristup rješava problem anizotropije faza, ali ograničava izradu na relativno jednostavnije konstrukcije [12].

2.2.2. Aluminij i njegove legure

Najveći problem koji se javlja kod aditivne proizvodnje aluminija i njegovih legura je poroznost. To je moguće eliminirati korištenjem kvalitetnih žica za zavarivanje i uporabom odgovarajućeg postupka zavarivanja. Primjena Fronius CMT napredne impulsne varijante zavarivanja donosi prednosti, poput niskog unosa topline, čime se dobivaju fina zrna jednolike veličine u svim smjerovima i učinkovito čišćenje žice i podloge od oksida [10].

2.2.3. Čelici

Najčešće korišteni materijali kod WAAM postupka trenutno su titan i njegove legure, a slijedi ih aluminij sa svojim legurama. Zbog prihvatljivije cijene (tablica 2) porastao je interes za uporabom čelika. Sve više se istražuje ponašanje dupleks nehrđajućih čelika pri aditivnoj proizvodnji, dok su austenitni čelici bili podvrgnuti većem broju ispitivanja.

Tablica 2. Cijena dodatnog materijala kod WAAM postupka [10]

Materijal	Cijena, HRK / kg
Čelik	20-150
Aluminij	60-1000
Titan	1000-2500

Rezultati istraživanja [13] provedenog koristeći super dupleks čelik, kemijske mikrostrukture opisane u tablici 3, kao dodatni materijal u WAAM postupku pokazali su da:

- ni za jedan unos topline nisu uočene greške u zavaru
- razina rastezne i vlačne čvrstoće bila je visoka, a rastezna čvrstoća približila se onoj osnovnog materijala za najveću vrijednost unosa topline
- udarni rad loma mjeren na zidu, prema Charpyu, iznosio je samo trećinu vrijednosti osnovnog materijala
- količina ferita je 50 % manja nego kod osnovnog materijala
- uočen je nastanak kromovih nitrida i sekundarnog austenita, ali nisu pronađene intermetalne faze.

Tablica 3. Kemijski sastav žice i ploče korištenih u istraživanju [13]

Materijal	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W
Žica	0,018	0,3	0,7	0,2	0,001	25	9,5	3,7	0,6	0,23	0,6
Ploča	0,020	0,32	0,85	0,23	0,0003	24,8	6,6	3,7	0,16	0,26	-

Istraživanjem [13] je ustanovljeno da je WAAM postupak primjenjiv na super duplex nehrđajuće čelike uz pažljivo odabran postupak i parametre zavarivanja te konstrukciju komponente kako bi se izbjeglo formiranje štetnih sekundarnih faza. Posebno je važno obratiti pažnju na unos topline jer zbog stalnih novih unosa topline raste opasnost na stvaranje intermetalnih faza koje štetno utječu na udarni rad loma i korozijsku otpornost [13].

Na slici 5 prikazana je komponenta napravljena od duplex nehrđajućeg čelika WAAM postupkom.



Slika 5. Komponenta izrađena od duplex nehrđajućeg čelika WAAM postupkom [14]

Pri izradi komponente koja nalikuje lopatici rotora, prikazane na slici 5, istraživanje [14] je pokazalo da CMT postupak daje puno bolju kvalitetu površine u usporedbi s GMAW postupkom. Hrapavost površine uzorka izrađenog CMT postupkom usporediva je s onom koja se postiže pješčanim lijevanjem, vrućim valjanjem ili rezanjem plamenom. Kemijski sastav uzorka bio je sličan kemijskom sastavu korištenog dodatnog materijala, a količina kisika bila je niska što ukazuje na zadovoljavajuću vrijednost udarnog rada loma. Nastala mikrostruktura može se usporediti s onom koja nastaje u metalu zavara korištenjem konvencionalne GMAW metode. Metalografskim ispitivanjem utvrđeno je da nema naznaka poroznosti. Mehanička svojstva ostala su slična onima koje je imao dodatni materijal prije početka postupka.

Na slici 6 prikazan je dio izrađen od austenitnog nehrđajućeg čelika s niskim sadržajem ugljika. Ovo istraživanje [15] je, nakon analize mikrostrukture i mehaničkih svojstava, pokazalo da ostvarena mehanička svojstva izrađenog komada zadovoljavaju propisane

zahtjeve za uporabu. Slično kao i kod drugih aditivnih metoda, mehanička svojstva nisu jednaka u svim smjerovima, odnosno javila se anizotropija kao posljedica različitog rasta granica zrna u različitim smjerovima.



Slika 6. Komponenta od austenitnog nehrđajućeg čelika izrađena WAAM postupkom [15]

2.3. Prednosti i nedostaci WAAM postupka

Neke od prednosti koje je moguće ostvariti uporabom WAAM postupka su [16]:

- mogućnost uporabe velikog broja materijala te izrade komponenti od skupljih materijala poput nikla, titana i njegovih legura itd.
- mogućnost automatizacije procesa te ušteda vremena i smanjenje ljudskog rada
- proizvodnja komponenata složene geometrije koju nije moguće postići klasičnim postupcima obrade
- smanjenje gubitka materijala
- velika količina depozita
- relativno mala investicija i niži troškovi proizvodnje
- mogućnost strojne obrade tijekom procesa
- nema ograničenja u vidu veličine komponente koja se izrađuje
- mogućnost primjene opreme različitih proizvođača.

Nedostatci WAAM postupka [16]:

- smanjenje mehaničkih svojstava materijala zbog visokih zaostalih naprezanja
- nedostatak literature i rezultata istraživanja, odnosno nedostatak iskustva u primjeni
- teško praćenje parametara zavarivanja
- poteškoće u postizanju zadanih tolerancija uzrokovane deformacijama dijelova
- pojava grešaka poput poroznosti, ugorina i nadvišenja
- potrebna naknadna strojna obrada (obrada odvajanjem čestica).

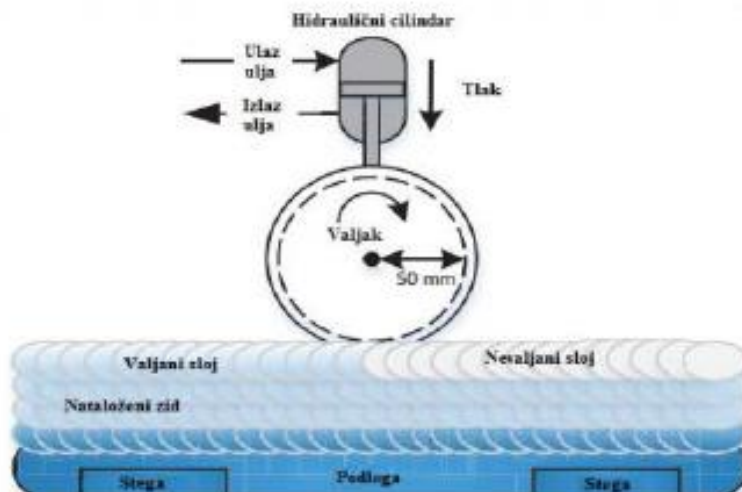
U tablici 4 navedene su i opisane greške koje se javljaju kod WAAM postupka.

Tablica 4. Uzroci pojedinih grešaka kod WAAM postupka [9]

Greška	Uzroci
Poroznost	Nedovoljan protok zaštitnog plina, niska čistoća zaštitnog plina, pogrešno odabrani parametri, prevelika brzina zavarivanja, nečistoće u materijalu
Ugorine	Prevelika struja zavarivanja, prevelika brzina zavarivanja, pogrešan kut zavarivanja, nedovoljna brzina dodavanja žice, utjecaj kemijskog sastava materijala
Nadvišenje	Prevelika brzina zavarivanja

Kako bi se izbjegli problemi koji se javljaju prilikom primjene WAAM postupka potrebno je obaviti određene radnje prije taloženja materijala, za vrijeme taloženja te nakon taloženja. Prije taloženja materijala potrebno je optimizirati parametre, učvrstiti podlogu te optimizirati taloženje metala sloj po sloj. Za vrijeme taloženja materijala potrebno je optimizirati vremena hlađenja, ostvariti taloženje materijala s obje strane podloge zbog dobivanja jednake geometrije te valjanjem ukloniti zaostala naprezanja. Nakon taloženja primjenjuju se klasični postupci toplinske obrade [9].

Valjanjem (shematski prikazano na slici 7) se, osim smanjenja zaostalih naprezanja, smanjuje valovitost te postiže ujednačenost nanesenog sloja čime se dobiva povoljnija mikrostruktura zbog smanjenja veličine zrna [9]



Slika 7. Shematski prikaz valjanja [9]

2.4. Primjena WAAM postupka

WAAM postupak primjenjuje se u raznim industrijama, ali najširu primjenu našao je u automobilske i zrakoplovne industriji. Može ga se koristiti za proizvodnju dijelova od raznih vrsta materijala, a prikladan je za izradu srednje do velikih dijelova srednje složenosti.

Slika 8 prikazuje model krila od visokočvrstog čelika izrađenog WAAM postupkom.



Slika 8. Model krila od visokočvrstog čelika izrađenog WAAM postupkom [17]

3. DUPLEKS ČELICI

Dupleks feritno-austenitni nehrđajući čelici dobili su ime po svojoj mikrostrukturi koja se sastoji od ferita i austenita u podjednakim volumnim udjelima (50:50). Poznati su još od 1930. godine, ali zbog problema sa zavarivanjem, korozijskom postojanošću i krhkošću, nisu bili u široj primjeni do 80-ih godina prošlog stoljeća. Kad su navedeni problemi riješeni, uglavnom dodavanjem dušika, počinje nagli razvoj i primjena dupleks čelika [18].

Nehrđajući ili korozijski postojani čelici su visokolegirani čelici koji su otporni na kemijsku i elektrokemijsku koroziju, tj. čelici kod kojih nema (ili ne bi trebalo biti) međudjelovanja s vanjskim medijem [19].

Korozijski postojani čelici mogu se podijeliti prema kemijskom sastavu te prema mikrostrukturi. U tablici 5 prikazana je podjela prema mikrostrukturi.

Tablica 5. Podjela nehrđajućih čelika prema mikrostrukturi [19]

NAZIV SKUPINE ČELIKA	MIKROSTRUKTURA
Martenzitni	martenzit ili martenzit + karbidi
Feritni	ferit
Austenitni	austenit
Dupleks	ferit + austenit
Precipitacijski očvršćeni	martenzit ili austenit + precipitati

Prema kemijskom sastavu dijele se na [19]:

- Cr-čelici
- Cr-Ni čelici
- Cr-Ni-Mo-čelici
- Cr-Mn-čelici.

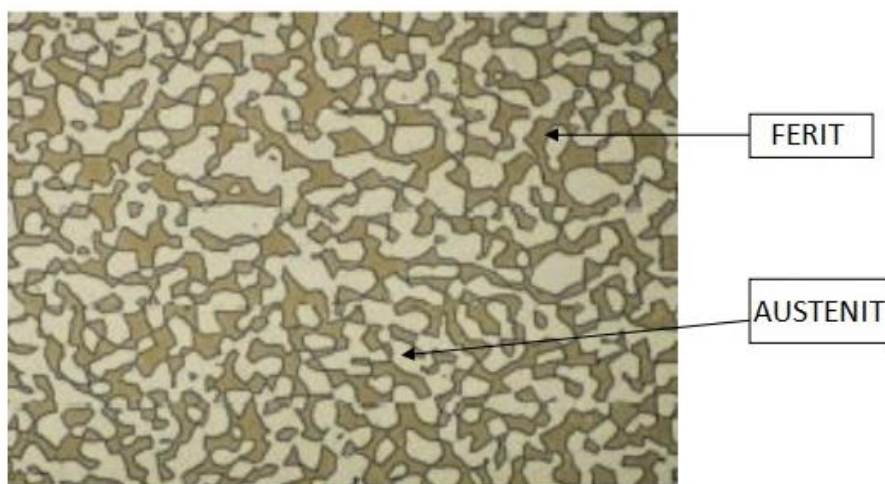
Prvi dupleks nehrđajući čelici proizvedeni su u Švedskoj 1930. godine. U početku su kao legirni elementi korišteni krom, nikal i molibden te su karakteristike bile zadovoljavajuće, ali postojala su ograničenja u vidu zavarivanja. Uočeno je da ZUT (zona utjecaja topline) ima smanjenu žilavost zbog previše ferita te da je otpornost na koroziju znatno manja u odnosu na osnovni materijal. 1968. godine omogućeno je legiranje dupleks čelika dušikom čime su otklonjeni najveći problemi koji su se javljali u zavarenom spoju. Nakon omogućavanja legiranja dušikom započeo je nagli razvoj dupleks čelika te su postali šire primjenjivi.

Predloženo je nekoliko načina za podjelu danas poznatih dupleks čelika, a prema jednom od prijedloga dijele se u ovih pet skupina [20]:

- "lean" dupleks bez dodanog molibdena
- "lean" dupleks s dodatkom molibdena
- standardni dupleks s oko 22 % Cr i 3 % Mo
- super dupleks s oko 25 % Cr i 3 % Mo
- hiper dupleks sa sadržajem Cr i Mo većim od super dupleksa.

3.1. Mikrostruktura dupleks čelika

Mikrostruktura dupleks čelika najčešće se sastoji od podjednakih udjela austenitne i feritne faze kao što je prikazano na slici 9, ali poželjna svojstva moguće je ostvariti i rasponom faza od 30 % do 70 % ferita, odnosno austenita.



Slika 9. Mikrostruktura dupleks čelika [21]

Dvofazna struktura u realnim dupleks čelicima razlikuje se od idealne dupleks strukture, i premda sličnu dupleks strukturu imaju još neki čelici, naziv "dupleks čelici" odnosi se samo na visokolegirane nehrđajuće feritno-austenitne čelike.

Odlučujući utjecaj na njihovu mikrostrukturu ima kemijski sastav legure i režim toplinske obrade [20].

3.1.1. Utjecaj legirnih elemenata na mikrostrukturu

Na stabilnu strukturu i zadovoljavajuća svojstva dupleks čelika veliki utjecaj imaju udjeli legirnih elemenata od kojih se kao najvažniji mogu izdvojiti krom i nikal.

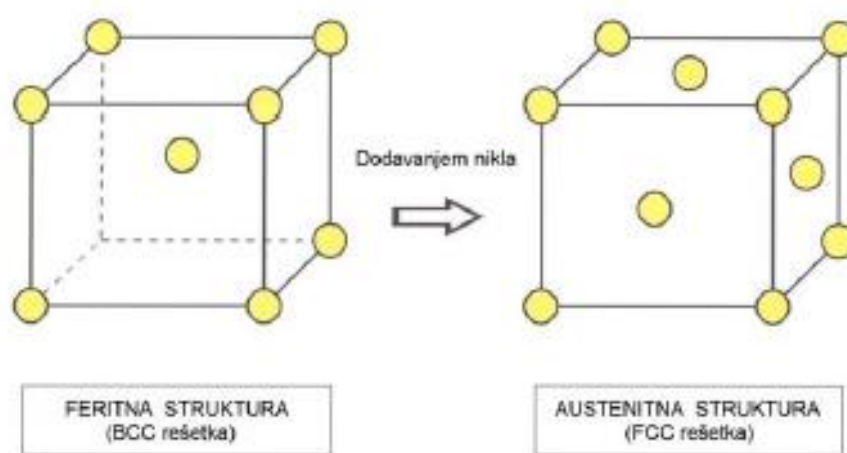
Vrlo važnu ulogu u formiranju strukture imaju još i dušik, molibden, bakar, silicij i volfram. Međusobni utjecaj legirnih elemenata je vrlo složen, pa se, zbog postizanja izbalansiranog odnosa između ferita i austenita, mora paziti na količinu svakog elementa. Količina pojedinih legirnih elemenata direktno utječe na formiranje nepoželjnih intermetalnih faza na povišenoj temperaturi. Tako kod dupleks čelika s visokim udjelom kroma i molibdena relativno brzo dolazi do izlučivanja sigma i chi (ili ksi) faze, dok dodatak dušika smanjuje mogućnost formiranja ovih faza [20].

Utjecaj pojedinog elementa:

Krom – minimalni udio kroma od 10,5 % jedan je od osnovnih uvjeta da se neka legura naziva nehrđajućim čelikom zato što on omogućuje formiranje pasivnog filma. S povećanjem udjela kroma raste korozijska otpornost. Krom je feritotvorac što znači da se njegovim dodavanjem stabilizira BCC (eng. Body Centered Cubic) odnosno prostorno centriranu

kubičnu rešetku željeza. Povećanjem udjela kroma potrebno je povećanje nikla kako bi se ostvarila dupleks (austenitno-feritna) struktura. Veći udio kroma pogoduje formiranju štetnih intermetalnih faza (σ -faze) čime je određena granica do koje je moguće njime legirati. Bitna značajka kroma je poboljšanje otpornosti na oksidaciju pri povišenim temperaturama čime se direktno utječe na stvaranje i uklanjanje oksidnog sloja [20].

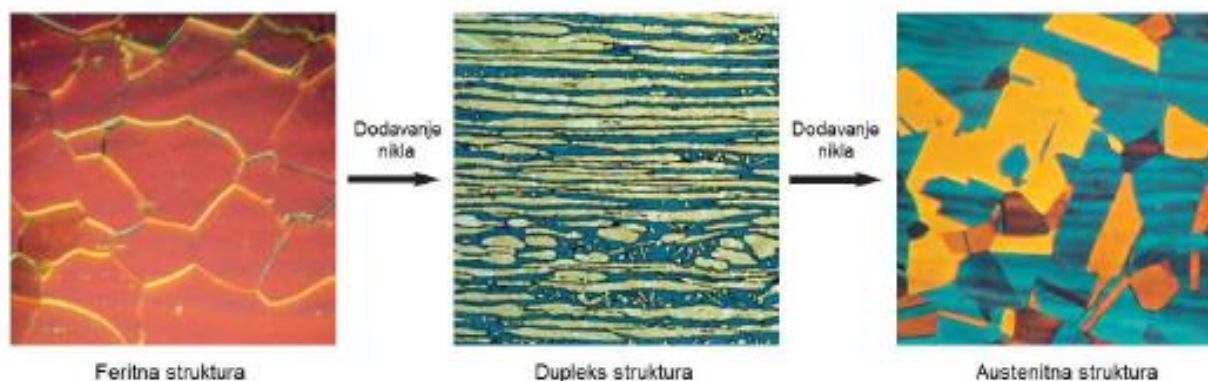
Nikal – dodavanjem nikla legurama na bazi željeza iz BCC rešetke dobiva se FCC (eng. Face Centered Cubic) odnosno plošno centrirana rešetka što znači da je nikal stabilizator austenita [20]. Pretvorba iz BCC u FCC rešetku prikazana je na slici 10.



Slika 10. Promjena strukture rešetke čelika pod utjecajem nikla [20]

Prisutnost nikla u leguri usporava formiranje nepoželjnih intermetalnih faza u austenitnim nehrđajućim čelicima, ali kod dupleks čelika za tu potrebu puno je učinkovitiji dušik. Austenitna FCC rešetka odgovorna je za odličan udarni rad loma austenitnih čelika, a zbog njene prisutnosti u gotovo pola mikrostrukture dupleks čelika oni imaju puno veći udarni rad loma od feritnih nehrđajućih čelika [20].

Slika 11. prikazuje da se dodavanjem nikla feritna mikrostruktura mijenja u austenitno-feritnu, odnosno dupleks strukturu, dok se daljnjim dodavanjem nikla dobiva austenitna mikrostruktura.



Slika 11. Promjena mikrostrukture pod utjecajem nikla [20]

Dušik – karakteristika dušika je poboljšanje otpornosti prema piting koroziji te koroziji u procjepu. Prisutnost dušika osjetno povisuje čvrstoću dupleks čelika. Dušik odgađa formiranje intermetalnih faza dovoljno dugo da bi se dupleks čelici mogli obrađivati i nešto lakše proizvoditi. On spada u skupinu austenitotvoraca poput nikla te može zamijeniti određenu količinu nikla u austenitnim čelicima. Kod dupleks čelika dušik se dodaje skoro do same granice topivosti, dok se udio nikla namješta u svrhu postizanja uravnoteženosti austenitne i feritne faze [20].

Molibden – on je feritotvorac, pa kao i krom povisuje vjerojatnost za formiranje nepoželjnih intermetalnih faza zbog čega ga se u dupleks čelicima nikada ne nalazi više od 4 %. Molibden pomaže kromu u otpornosti na kloridnu koroziju. Kada je udio kroma veći od 18 % dodavanje molibdena ima oko tri puta veći utjecaj na otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu, u kloridnim okruženjima, nego dodavanje kroma. Princip po kojem molibden povećava otpornost na rupičastu koroziju je sprečavanje nastanka depasiviranih područja pomoću formiranja kisik – hidroksid ili molibdenovih iona [20].

Mangan – prisutnost mangana povećava otpornost na trošenje i abrazivno djelovanje te povećava vlačnu čvrstoću bez gubitka duktilnosti [21].

Bakar – udjelima do najviše 2 % bakar poboljšava korozijsku postojanost dupleks nehrđajućih čelika, a njegovim dodavanjem također je moguće pospješiti izlučivanje ferita [21]

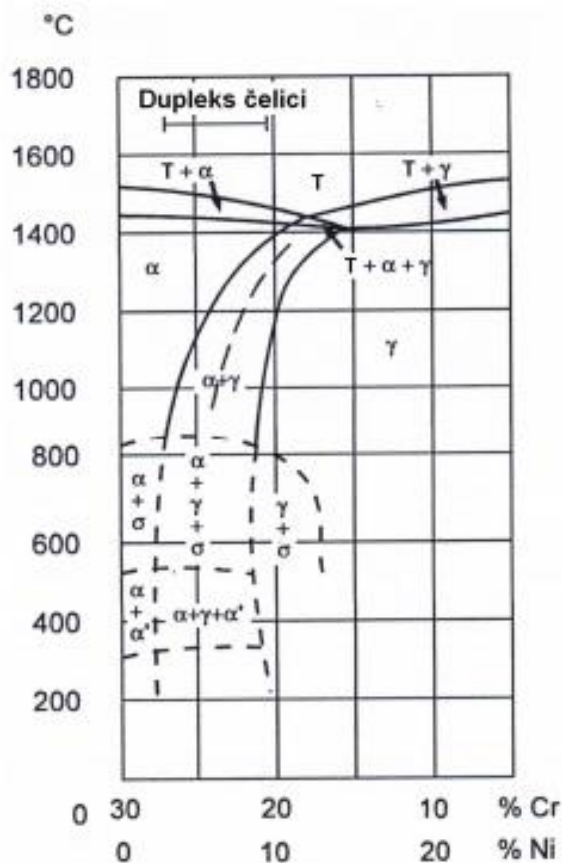
Volfram – dodaje se zbog poboljšavanja otpornosti na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu u udjelima ne većim od 2 %. Pogoduje stvaranju sekundarnog austenita te intermetalnih faza u rasponu temperatura od 700 °C do 1000 °C [21].

Silicij – povećava otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procijepu, a posebno je koristan u dodiru sa koncentriranom dušičnom kiselinom [21].

Ugljik, sumpor i fosfor – udio ugljika mora biti ograničen kako bi se spriječila precipitacija kromom bogatih karbida koji kada nastanu mogu postati početna točka rupičaste korozije, mala prisutnost sumpora bitna je kako bi bila omogućena dobra penetracija zavara, a udio fosfora poželjno je maksimalno smanjiti [21].

3.1.2. Utjecaj režima toplinske obrade i zavarivanja na mikrostrukturu

Osim kemijskog sastava, na formiranje izbalansirane dupleks mikrostrukture, utječe i režim hlađenja nakon primarne kristalizacije. Na slici 12 vidi se da svi dupleks čelici primarno kristaliziraju kao 100-postotni ferit. Daljnjim hlađenjem formira se austenitna faza, prvo po granicama, a onda i po određenim kristalografskim ravninama unutar feritnog zrna. Pri procesu transformacije ferita u austenit, legirni elementi koji stabiliziraju austenit (ugljik, nikal, dušik i bakar) difundiraju u austenit, a legirni elementi koji podržavaju ferit (krom, molibden i volfram) otapaju se u feritu. Količina austenita ovisi o brzini ohlađivanja ferita, vrsti i udjelu legirnih elemenata te o brzini difuzije svakog pojedinog legirnog elementa. Optimalna fazna ravnoteža kod dupleks čelika postiže se pri podjednakim volumnim udjelima ferita i austenita. Zato se za određeni kemijski sastav brzina ohlađivanja podešava tako da u temperaturnom intervalu između 1050 °C i 1150 °C u mikrostrukturi ima 50 % ferita i 50 % austenita. Dalje se hlađenje nastavlja gašenjem u vodi što osigurava zadržavanje postignutog faznog omjera i na sobnoj temperaturi [18].



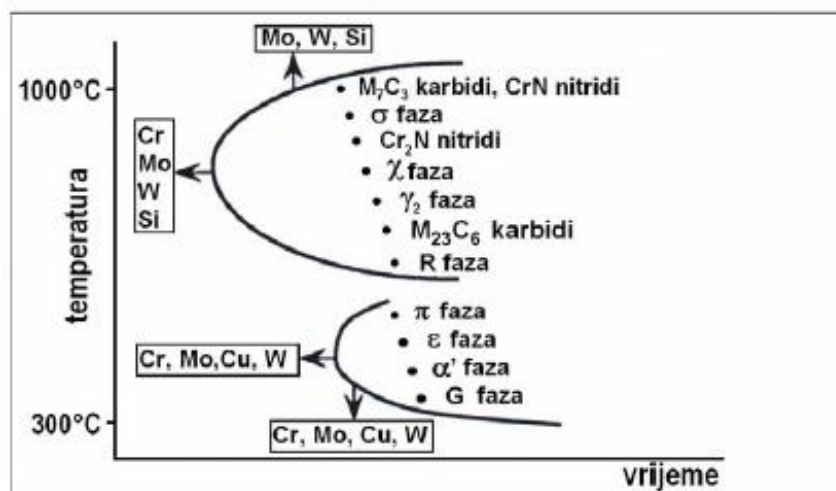
Slika 12. Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70 % Fe [18]

Režim toplinske obrade, osim na postizanje uravnotežene mikrostrukture, utječe na sprječavanje nastanka intermetalnih spojeva koji su često posljedica zavarivanja, a imaju negativan utjecaj na svojstva dupleks čelika.

Prisustvo ferita u austenitu može uzrokovati kompleksne metalurške reakcije koje uključuju formiranje raznih sekundarnih faza. Svaka od tih faza ima štetan utjecaj na korozijsku otpornost i mehanička svojstva čelika, a posebno na udarni rad loma. Na slici 13 prikazani su precipitati koji se javljaju u DSS (engl. *Duplex Stainless Steel*) i očigledno je da je većina istih vezana za ferit i feritotvorce, kao što su Cr, Mo i W. Na slici je također vidljivo da se većina reakcija odvija u temperaturnom rasponu od 300 °C do 1000 °C. Razne faze koje nastaju su [21]:

- sigma (σ) faza
- chi (χ) faza
- R faza
- phi (π) faza

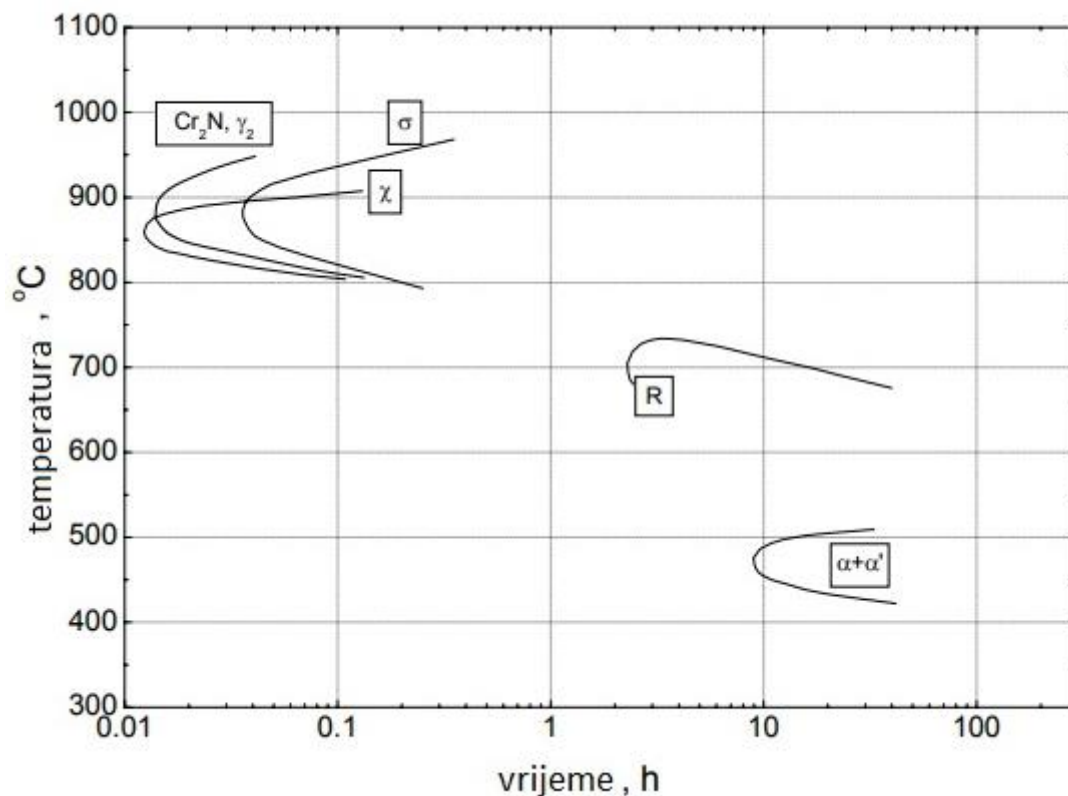
- tou faza
- sekundarni austenit
- Cr_2N
- CrN
- M_7C_3
- M_{23}C_6
- Cu.



Slika 13. Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima [19]

Precipitacija sekundarnih faza kod DSS često se promatra u dva različita temperaturna raspona, onom ispod 600 °C te onom od 600 °C do 1000 °C [22].

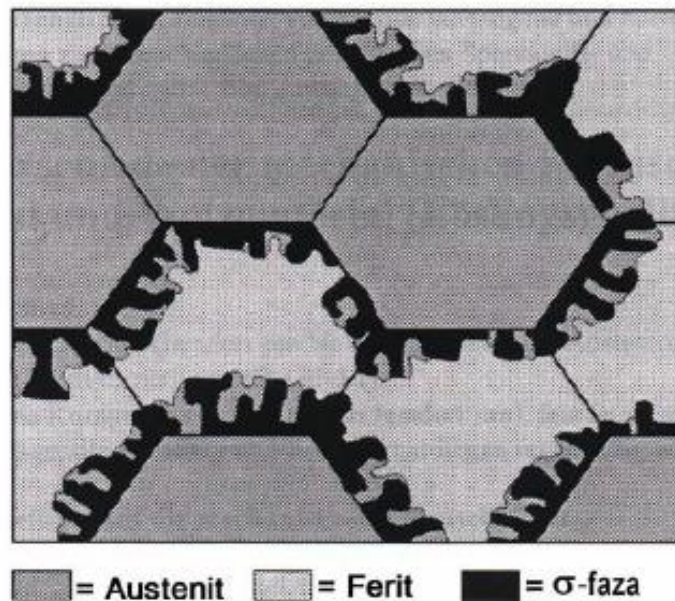
Razlike u temperaturnim rasponima u kojima precipitati nastaju, kao i neki od precipitata vidljivi su u TTT dijagramu prikazanom na slici 14.



Slika 14. TTT dijagram raznih precipitata u dupleks čelicima [22]

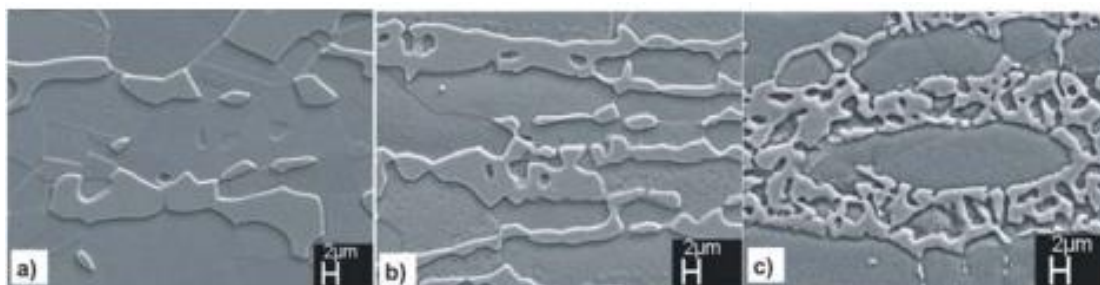
Sigma faza je najvažnija od svih prethodno spomenutih sekundarnih faza zbog snažnog utjecaja na udarni rad loma i korozijsku postojanost. S volumnim udjelom od 4 % sigma faze udarni rad loma pada na vrijednost manju od 27 J s početne vrijednosti od 230 J do 300 J. Sigma faza je tvrdi, krhki intermetalni spoj obogaćen kromom, molibdenom i silicijem. Precipitacija najčešće započinje na granicama feritne i austenitne faze i dalje se širi u feritno područje [22].

Na slici 15. prikazan je model nastanka i rasta sigma faze.



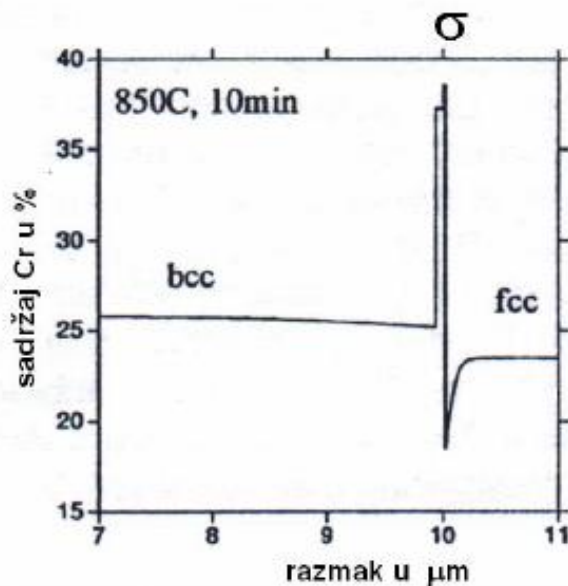
Slika 15. Model nastanka i rasta sigma faze [22]

Kristalografska struktura ove nemagnetične intermetalne faze je tetragonalna. Rast sigma faze često je rezultat eutektoidnog prijelaza ferita u austenit. Slika 16 prikazuje izgled sigma faze pri temperaturama precipitacije od 750 °C, 850 °C i 950 °C [23].



Slika 16. Morfologija sigma faze u ovisnosti o temperaturi precipitacije; a)750 °C, b)850 °C, c)950 °C [23]

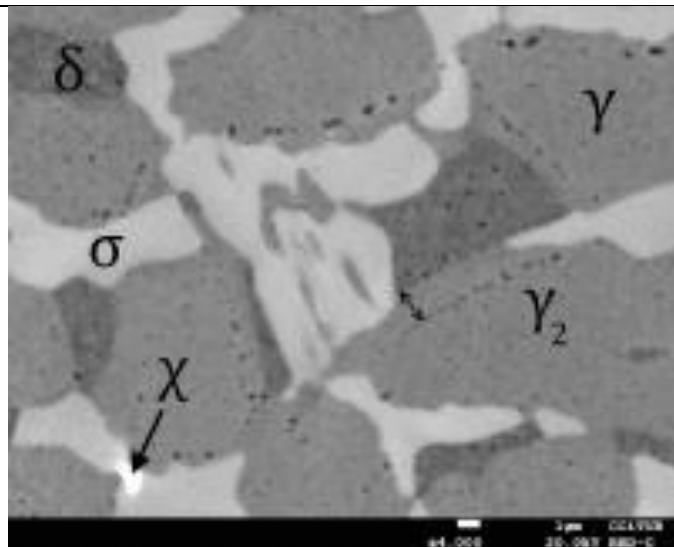
Kemijski sastav sigma faze najčešće je FeCr, ali može biti i nešto drugačiji, ovisno o kemijskom sastavu legure u kojoj nastaje. Na slici 17. vidi se kako nastanak sigma faze osiromašuje feritno i austenitno zrno s kromom. Precipitacija sigma faze izazvana je žarenjem duplex čelika s 22 % Cr na 850 °C u trajanju od 10 minuta. Područje osiromašenja na strani austenitnog zrna je usko i duboko, a na strani feritnog zrna plitko i široko [19].



Slika 17. Udio kroma preko sigma faze na granici ferit-austenit [19]

Chi faza je česta pojava kod dupleks čelika, ali obično se javlja u znatno manjoj količini od sigma faze. Ima sličan udio kroma kao i sigma faza, ali udio molibdena je puno veći, pa ona ima značajni utjecaj na otpornost rupičastoj koroziji. Nastaje na temperaturama između 700 °C i 900 °C, ali precipitati brže rastu između 800 °C i 850 °C. Poput sigma faze negativno utječe na udarni rad loma te umanjuje korozijsku otpornost. Nakon nekog vremena na povišenoj temperaturi chi faza transformira se u sigma fazu. Kao i kod sigma faze nastaje na granici ferit-austenit te nastavlja rasti unutar ferita. Razliku između chi i sigma faze moguće je uočiti koristeći optički mikroskop budući da chi faza uzrokuje puno svjetliji kontrast od sigma faze [21].

Jedan takav primjer prikazan je na slici 18.



Slika 18. Razlika između chi i sigma faze prikazana optičkim mikroskopom [24]

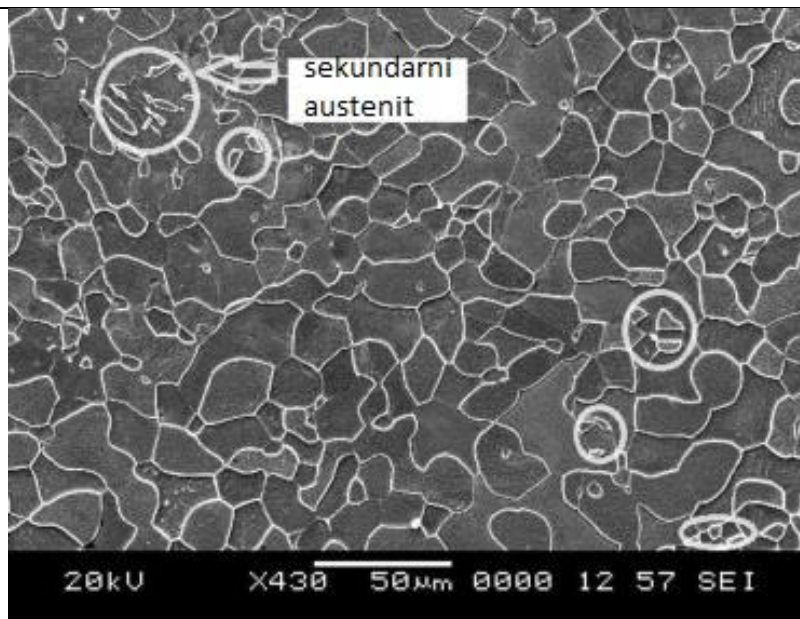
Kromovi nitridi postali su problematični kada je nastupila povećana upotreba dušika u modernim dupleks čelicima. Precipitacija Cr_2N počinje na temperaturama između $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, a formira se naglim gašenjem s visoke temperature (oko $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) zbog prezasićenja ferita dušikom. Najčešće se formiraju na granici ferit-ferit ili ferit-austenit. Utvrđen je utjecaj Cr_2N na sniženje korozijske otpornosti DSS [25]

Kubični CrN promatran je u ZUT zavara, ali do sada nisu uočeni gotovo nikakvi utjecaji na udarni rad loma i korozijska svojstva [22].

Sekundarni austenit rezultat je transformacije ferita. Ovaj intermetalni spoj dobio je naziv sekundarni austenit zbog svoje FCC kristalne strukture koja je ista kao i kod primarnog austenita. Primarni i sekundarni austenit razlikuju se po svom kemijskom sastavu [21].

Za razliku od primarnog austenita koji nastaje pri višim temperaturama, sekundarni austenit formira se na temperaturi između $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ te sadrži manje dušika, kroma i molibdena u odnosu na primarni austenit. On potpomaže izlučivanje faza bogatih kromom i smanjuje otpornost na rupičastu koroziju [19].

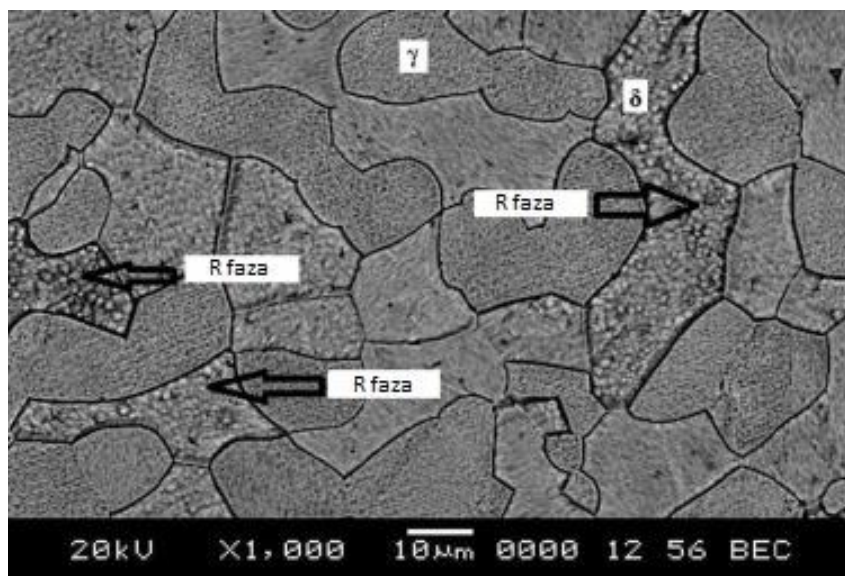
Sekundarni austenit izgleda poput lamelarnih nakupina koje nastaju na granicama zrna ferita i austenita te također unutar feritnih zrna. Iz slike 19 također je vidljiva jednolikost u debljini svih zrna sekundarnog austenita [24].



Slika 19. Sekundarni austenit promatran SEM mikroskopom [24]

R faza je intermetalni spoj obogaćen molibdenom. Ima kompliciranu trokutastu kristalnu strukturu s ćelijom koja se sastoji od 159 atoma. Precipitacija nastupa u rasponu temperatura od 550 °C do 700 °C, kako na granicama zrna tako i unutar samih zrna. Zadržavanjem na povišenoj temperaturi pretvara se u sigma fazu. R faza sastoji od oko 30 % Fe, 25 % Cr, 6 % Ni, 35 % Mo i 4 % Si. Utječe na smanjenje udarnog rada loma i otpornosti na rupičastu koroziju [22].

Na slici 20 vidi se R faza promatrana SEM mikroskopom.



Slika 20. R faza promatrana SEM mikroskopom [24]

Pi faza otkrivena je 1991. godine u metalu zavara 22Cr-3Mo-8Ni DSS. Ima kubičnu kristalnu strukturu i precipitati nastaju unutar zrna zadržavanjem na temperaturi oko 600 °C. Kao i R faza, doprinosi smanjenju udarnog rada loma i korozijske otpornosti. Prepoznata je kao nitrid i kemijski sastav joj je $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$, a sadrži od oko 28 % Fe, 35 % Cr, 3 % Ni i 34 % Mo [22].

Karbidi M_7C_3 i M_{23}C_6 precipitiraju na temperaturama 950 °C do 1050 °C te ispod 950 °C u dupleks čelicima bogatima ugljikom. Formiraju se uglavnom na granicama ferita i austenita, ali mogu se javiti i na granici ferit-ferit ili austenit-austenit. Kod modernih dupleks čelika precipitacija karbida nije od velikog značaja budući da je sadržaj ugljika uglavnom vrlo nizak [22].

Ukoliko nastanu, precipitati karbida ponašaju se kao početna točka rupičaste i interkristalne korozije [21].

Bakrom bogata epsilon faza nastaje u slučajevima prezasićenja ferita koje nastaje zbog smanjenja topljivosti pri nižim temperaturama, otprilike nakon 100 sati zadržavanja na 500 °C [21].

O utjecaju bakra na mikrostrukturu, a preko mikrostrukture i na korozijska svojstva dupleks čelika, postoji dosta radova s vrlo kontroverznim zaključcima. Neki izvještavaju o vrlo pozitivnom djelovanju bakra, neki tvrde da bakar nema efekata na mikrostrukturu, a drugi pak da negativno djeluje na korozijsku postojanost [19].

α' faza je precipitat koji nastaje u Fe-Cr legurama s 13 % do 90 % Cr, kada se duže vrijeme nalaze u temperaturnom području između 400 °C i 520 °C. α' faza ima istu kristalnu strukturu (BCC rešetka) kao α faza uz neznatno veći parametar rešetke:

$$\alpha' \text{ faza: } a = 0,289 \text{ nm}$$

$$\alpha \text{ faza: } a = 0,286 \text{ nm}$$

Unatoč istoj kristalnoj strukturi α' i α faza imaju potpuno različiti kemijski sastav: α' faza je bogata kromom (sadrži oko 80 % Cr), a α faza je bogata željezom. α' faza je nemagnetična i ekstremno sitna, promjera oko 15 nm do 30 nm. Zbog toga se vrlo teško detektira optičkim mikroskopom. Sitni precipitati α' faze u mikrostrukturi se mogu uočiti kao nešto šire granice i tamnija unutrašnjost feritnog zrna.

Pojava ove faze izaziva povećanje tvrdoće feritne faze koje se može registrirati mjerenjem mikrotvrdoće i nanotvrdoće. Također se povisuje vlačna čvrstoća, a drastično padaju žilavost, istezljivost i korozijska postojanost. Pad žilavosti i istezljivosti najjače je izražen grijanjem na oko 475 °C pa se ova pojava naziva "*krhkost 475 °C*".

Količina α' faze raste s povećanjem sadržaja kroma. Na isti način djeluje molibden, vanadij, titan i niobij. Na povećanje *krhkosti 475 °C* utječe i povećanje ugljika te dušika. Pojava *krhkosti 475 °C* je reverzibilna. α' faza može biti otopljena, a dobra svojstva čelika vraćena žarenjem na temperaturi iznad 675 °C [19].

G faza spominje se u kontekstu sličnom kao i prethodno opisana α' faza, kao jedan od utjecajnih čimbenika na pojavu *krhkosti 475 °C*. Precipitacija G faze promatrana je unutar feritne faze dupleks čelika nakon duge izloženosti (7500 h do 70000 h) na temperaturama od 300 °C do 500 °C. Uobičajena veličina precipitata je 2 do 6 nm, a na mjestima dislokacija može narasti do 10 nm. Utjecaj G faze obično se ne promatra zasebno, nego u kontekstu s ostalim razgradnjama [25].

3.1.3. Uloga zaostalih naprezanja kod dupleks nehrđajućih čelika

Eksploatacijska svojstva dupleks nehrđajućih čelika znatno ovise o postignutoj mikrostrukturi. Složeni kemijski sastav DSS zahtjeva vrlo precizan režim toplinske obrade budući da su zahtjevi često kontradiktorni: kako bi se izbjegla precipitacija sigma faze potrebno je brzo gašenje s visokih temperatura, a s druge strane to je često uzrok zaostalih naprezanja. Uloga zaostalih naprezanja puno je značajnija kod DSS, nego kod čistih austenitnih ili feritnih čelika.

Kod većine drugih materijala, poput nisko legiranih čelika, zaostala naprezanja mogu se umanjiti primjenom žarenja za redukciju zaostalih naprezanja dok je kod DSS to mnogo složenije jer uzrokuje precipitaciju nepoželjnih intermetalnih spojeva. Za neke vrste DSS zaostala naprezanja moguće je umanjiti za oko 50 % bez razvoja sekundarnih faza i to tako da se režim provede u temperaturno-vremenskoj zoni između σ i α' faze. Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja u tom slučaju provodi se na temperaturi od oko 600 °C. Ustanovljeno je da su zaostala naprezanja u austenitnoj fazi vlačna, dok su u feritnoj fazi tlačna [22].

3.2. Svojstva dupleks nehrđajućih čelika

Bifazna dupleks struktura nehrđajućih dupleks čelika, sastavljena od ferita i austenita u podjednakim udjelima, zaslužna je za glavna obilježja ovih čelika – izvanredno dobru otpornost prema interkristalnoj, napetosnoj i rupičastoj koroziji u kombinaciji s visokom vlačnom čvrstoćom, visokom granicom razvlačenja i dobrom žilavošću [26].

Dupleks čelici posjeduju izvanredna mehanička svojstva. Na sobnoj temperaturi imaju više od dva puta višu granicu tečenja od austenitnih čelika. Također posjeduju visoku čvrstoću i unatoč tomu, dobru istezljivost i dobar udarni rad loma. Prijelaz iz žilavog u krhko područje kod dupleks čelika je vrlo postupan, a dobru vrijednost udarnog rada loma zadržavaju na temperaturama čak do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mehanička svojstva dupleks čelika su anizotropna, tj. ovisna su o orijentaciji mikrostrukture. Vlačna čvrstoća je viša u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja. Udarni rad loma je viši ako epruveta pri ispitivanju puca u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja.

Značajan utjecaj na mehanička svojstva ima i završna toplinska obradba tj. temperatura gašenja dupleks čelika, prvenstveno zbog promjene omjera ferit/austenit, ali i zbog moguće nazočnosti zaostalih (neotopljenih) izlučevina. Zbog opasnosti od pojave *krhkosti* $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ u feritnoj fazi, dupleks čelici se ne primjenjuju iznad $315\text{ }^{\circ}\text{C}$, prema ASME (American Society of Mechanical Engineers) kodeksu. Njemački kodeks TÜV (Technischer Überwachungs-Verein) propisuje još niže maksimalne temperature primjene i pravi razliku između zavarenih konstrukcija i konstrukcija u kojima nema zavarenih spojeva.

Mehanička svojstva dupleks čelika vrlo su osjetljiva na stupanj ugnječenja pri hladnoj deformaciji [19].

Za mehanička svojstva dupleks čelika općenito vrijedi sljedeće [19]:

- tvrdoća dupleks čelika kreće se u rasponu od 250 HV do 350 HV
- mikrotvrdoća: austenita $\sim 300\text{ HV}_{0,02}$, ferita od $300\text{ HV}_{0,002}$ do $550\text{ HV}_{0,002}$
- vlačna čvrstoća, R_m : 700 N/mm^2 - 1100 N/mm^2
- konvencionalna granica razvlačenja, $R_{p0,2}$: 500 N/mm^2 - 800 N/mm^2
- udarna radnja loma, KV: do 170 J

Koeficijent toplinskog rastezanja dupleks nehrđajućih čelika sličan je onome kod ugljičnih čelika, a znatno je manji nego austenitnih nehrđajućih čelika, što je pogodno kod zavarivanja dupleks čelika s običnim ugljičnim čelikom. Bitno je napomenuti da dupleks čelici imaju jaka magnetna svojstva [21].

Antikorozivna svojstva dupleks nehrđajućih čelika bitna su značajka njihove konkurentnosti na tržištu. Dupleks čelici nude veliki raspon antikorozijskih svojstava, a posebno dobro su otporni na napetosnu i jamičastu koroziju te na interkristalnu koroziju zahvaljujući niskom udjelu ugljika. Visok sadržaj kroma osigurava dobru korozijsku otpornost u većini uvjeta što je od velikog značaja za otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procjepu. Visoka čvrstoća čini ga dobro otpornim na napetosnu koroziju. Korozijska otpornost mu raste s povećanjem udjela nikla, kroma i dušika [20].

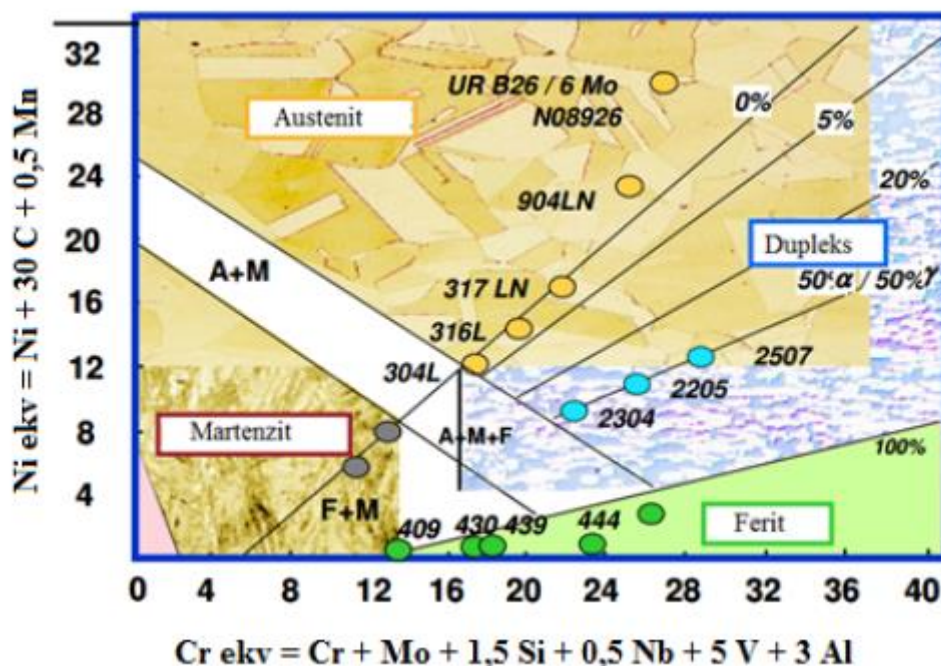
3.3. Zavarljivost dupleks čelika

Uz odgovarajući kemijski sastav, dupleks nehrđajući čelici imaju zadovoljavajuću zavarljivost. Dvofazna mikrostruktura zahtjeva pravilno odabrani zavarivački postupak usmjeren istovremeno na izbjegavanje prekomjerne količine ferita u ZUT zbog brzog gašenja s temperature zavarivanja, a s druge strane treba izbjeći grubozrnatu strukturu i precipitaciju kromovih nitrida u ZUT koji nastaju zbog presporog hlađenja s temperature zavarivanja. Otpornost na pukotine u metalu zavara je poprilično dobra ako se sadržaj ferita, uz primjenu odgovarajućih metoda, u ZUT zadrži ispod 70 %. Ako se vrijednost od 70 % ferita prekorači postoji opasnost od pojave hladnih pukotina uzrokovanih vodikom ako se koristi dodatni materijal koji sadrži vodik. Također treba izbjegavati zavarivanje s osnovnim materijalom koji ima snižen udio nikla, kako bi se spriječilo da količina nikla u metalu zavara padne prenisko. Ako je količina nikla u metalu zavara preniska količina ferita raste što ima negativan utjecaj na otpornost na koroziju, tvrdoću i otpornost na pukotine metala zavara [27].

Sve konvencionalne metode zavarivanja kao što su MMA (obloženim elektrodama), MIG/MAG, TIG, SAW, FCAW, plasma i laser mogu se upotrijebiti za zavarivanje dupleks čelika [21]:

- MMA (eng. Manual Metal Arc Welding) – elektrolučno zavarivanje s obloženom elektrodom
- MIG/MAG (eng. Metal Inert Gas/Metal Active Gas) – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti inertnog/aktivnog plina
- TIG (eng. Tungsten Inert Gas) – elektrolučno zavarivanje netaljivom žicom u zaštiti inertnog plina
- SAW (EPP) – elektrolučno zavarivanje taljivom žicom pod zaštitom praška
- FCAW (eng. Flux – Cored Arc Welding) – elektrolučno zavarivanje taljivom praškom punjenom žicom.

Utjecaj dodatnog materijala na kemijski sastav metala zavara te udio austenitne i feritne faze može se okvirno predvidjeti pomoću Schaeffler DeLong dijagrama prikazanog na slici 21. Pomoću dijagrama se određuje mikrostruktura metala zavara u ovisnosti od osnovnog materijala i dodatnog materijala. Dijagram se bazira na činjenici da se legirni elementi mogu podijeliti na feritotvorce ili alfacene elemente (Cr, Si, Al, Mo, Nb, Ti, V) te austenitotvorce ili gamagene elemente (Ni, Mn, Co, Cu, N). Udio alfagenih elemenata računa se pomoću formule za ekvivalent kroma, a gamagenih pomoću formule za ekvivalent nikla. Navedene formule prikazane su na slici uz Schaeffler-ov dijagram [28].



Slika 21. Schaeffler-ov dijagram [29]

Zavarivanje bez dodatnog materijala dopušteno je jedino kada je moguća naknadna toplinska obrada. Ako se tretman toplinske obrade ne provede, velika je mogućnost da udio ferita bude prevelik, a time korozijska otpornost i udarni rad loma manji. Tražena svojstva metala zavora, pozicija zavarivanja i produktivnost određuju koja će metoda zavarivanja biti primijenjena [21].

Neka od pravila koja se primjenjuju za zavarivanje dušikom legiranih austenitno - feritnih dupleks nehrđajućih čelika su [27]:

- dodatni materijal trebao bi uvijek biti legiran dušikom te s povišenim sadržajem nikla
- tijekom zavarivanja, vrijeme hlađenja u ZUT i metalu zavora, s temperatura između 1200 °C i 800 °C, ne smije biti prekratko te treba biti prilagođeno debljini materijala
- zavarivanje bez dodatnog materijala nije preporučljivo zbog povećanja sadržaja ferita
- ako je ZUT sitnozrnate mikrostrukture i sadržaj ferita nije previsok, korozijska svojstva i tvrdoća bit će zadovoljavajuća
- obložene elektrode nužno je prije zavarivanja držati u peći prema uputama proizvođača ili barem do iznad 250 °C kako bi utjecaj vodika tijekom zavarivanja bio sveden na minimum

- obično se ne zahtijeva predgrijavanje dupleks čelika, no kod debljih materijala može biti poželjno od 100 °C do 150 °C
- dodatno žarenje nakon zavarivanja obično nije potrebno, ali ako je zahtijevano temperatura mora podešena prema uputama proizvođača. Žarenjem nakon zavarivanja moguće je uništiti štetne spojeve koji su se javili u ZUT tijekom zavarivanja
- tijekom zavarivanja poželjno je učestalo provjeravanje udjela ferita.

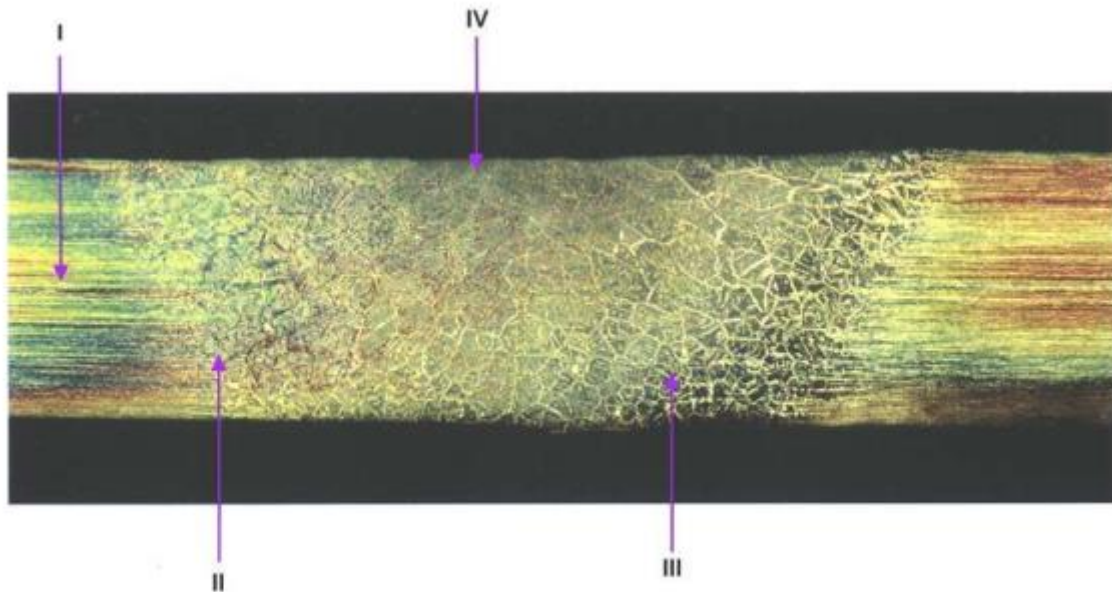
Budući da su greške nastale zavarivanjem kod dupleks čelika teško uočljive bitno je prikladno odabrati dodatni materijal, zaštitni plin, režim predgrijavanja, parametre zavarivanja te provesti potrebnu obradu zavara nakon zavarivanja.

Sastav dupleks čelika po izlasku iz tvornice je uravnotežen tako da u krutom stanju ima jednake udjele ferita i austenita u svojoj mikrostrukturi. Prilikom zavarivanja materijal se tali i ponovo skrućava hlađenjem na zraku, to predstavlja problem jer kontrola nad hlađenjem nije ista kao i pri samoj proizvodnji. Dupleks čelik se u početku skruti s potpuno feritnom strukturom. Nakon toga prolazi faznu transformaciju u kojoj primarni i sekundarni austenit raste na granicama feritnih zrna. Količina austenita jako je ovisna o sastavu i brzini hlađenja.

Dupleks čelici su otporni na stvaranje toplih pukotina zahvaljujući velikom udjelu ferita. Problemi se najčešće javljaju u ZUT, a neki od problema koji se mogu javiti su gubitak otpornosti na koroziju, smanjenje čvrstoće ili hladne pukotine. Kako bi se ovi problemi izbjegli, tijekom zavarivanja treba obratiti pažnju na izbjegavanje temperaturnih područja od 300 °C do 550 °C te od 600 °C do 1300 °C [20].

Na slici 22 prikazana je makrostruktura zavarenog spoja duplex čelika 2205 s uvećanjem 18:1. Na slici se mogu primijetiti makrostrukture četiri različita područja [19]:

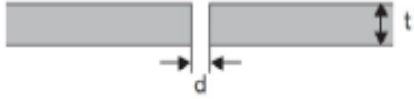
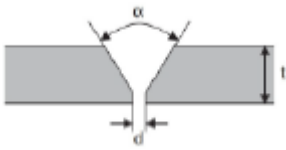
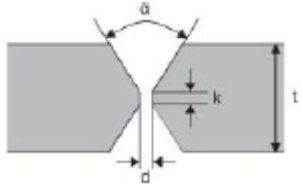
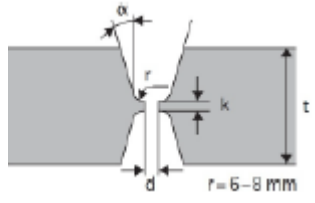
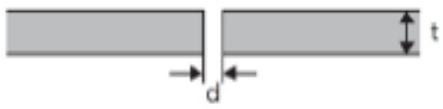
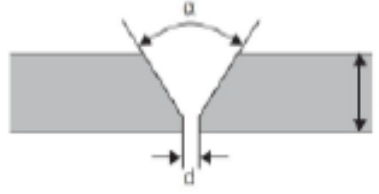
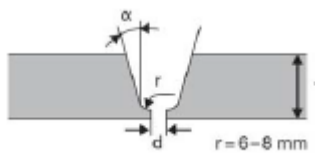
- I. makrostruktura osnovnog materijala
- II. makrostruktura niskotemperaturnog područja ZUT-a
- III. makrostruktura visokotemperaturnog područja ZUT-a
- IV. makrostruktura lica zavara



Slika 22. Makrostruktura zavarenog spoja dupleks čelika s uvećanjem 18:1 [19]

Oblik spojnog mjesta vrlo je bitan jer mora omogućiti potpunu penetraciju i osigurati da se rastaljeni dio osnovnog materijala ne skruti kao dio zavara. Primjeri pripreme spojnih mjesta prikazani su u tablici 6 [20].

Tablica 6. Primjeri pripreme spojnih mjesta [20]

Izgled spoja	Postupak	Debljina t [mm]	Razmak d [mm]	Korijen K [mm]	Skošenje α [°]
	GTAW	3-5	1-3	-	-
	GMAW	3-6			
	SMAW	3-4			
	SMAW	4-15	1-3	1-2	55-65
	GTAW	3-8	1-3	1-2	60-70
	GMAW	5-12	1-3	1-2	60-70
	SAW	9-12	0	5	80
	SMAW	>10	1,5-3	1-3	55-65
	GMAW		1,5-3	1-3	60-70
	SAW		0	3-5	90
	SMAW	>25	1-3	1-3	10-15
	GMAW		1-3	1-3	
	SAW		0	3-5	
	GTAW	>3	0-2	-	-
	GMAW				
	SMAW				
	SMAW	3-15	2-3	1-2	60-70
	GTAW	2,5-8			60-70
	GMAW	3-12			60-70
	SAW	4-12			70-80
	SMAW	12-60	1-2	2-3	10-15
	GTAW	>8		1-2	
	GMAW	>12		2-3	
	SAW	>10		1-3	

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni rad proveden je u Laboratoriju za zavarivanje te Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Analiza uzoraka izrađenih WAAM postupkom sastojala se od tri dijela, analize valovitosti te analize mikrostrukture svjetlosnim i SEM mikroskopom.

Zavarivanje uzoraka izvedeno je robotiziranim MAG postupkom na robotskoj stanici prikazanoj na slici 23.



Slika 23. Robotska stanica Almega OTC AX V6 [6]

Pri izrađivanju uzoraka korištene su četiri vrste zaštitnih plinskih mješavina trgovačkih naziva: Inoxline X3, Inoxline C6X1, Inoxline C2 i Inoxline N2. Parametri zavarivanja pri izradi uzoraka nisu mijenjani. Za zavarivanje je korištena puna žica promjera 1,2 mm (prema DIN EN ISO 14343-A oznaka G 22 9 3 NL). Navedena žica koristi se za zavarivanje u procesnoj industriji i industriji nafte zbog svojih antikorozijskih svojstava. U tablici 7. dan je kemijski sastav žice određen za šaržu prema normi EN 10204 – 3.1. [30].

Tablica 7. Kemijski sastav dodatnog materijala [30]

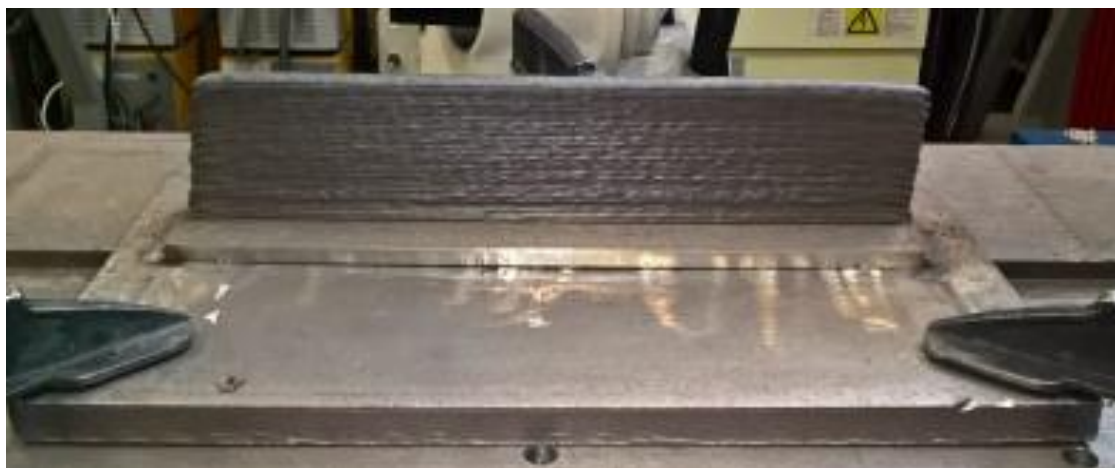
Legirni element	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	S	P	N
Maseni udio, %	0,009	0,370	1,630	8,76	22,8	3,150	0,050	0,028	0,001	0,013	0,1405

U tablici 8. prikazan je sastav korištenih mješavina zaštitnih plinova (proizvođač: Messer) te je uz pojedinu mješavinu naznačen naziv uzorka koji je nastao korištenjem iste te će tako biti nazivan u daljnjem tekstu.

Tablica 8. Mješavine zaštitnih plinova [30]

Naziv uzorka	Naziv proizvoda	Grupa po ISO 14175	Volumni sastav, %			
			Ar	O ₂	CO ₂	N ₂
Uzorak 2	Ferroline C6X1	M24	93	1	6	-
Uzorak 3	Inoxline C2	M12	97,5	-	2,5	-
Uzorak 4	Inoxline X3	M13	97	3	-	-
Uzorak 5	Inoxline N2	N2	97,5	-	-	2,5

Na slici 24. prikazan je zid izrađen WAAM postupkom u zaštiti plinske mješavine Ferroline C6X1. Prikazani zid nastao je navarivanjem 30 slojeva.



Slika 24. Zid izrađen WAAM postupkom [30]

4.1. Ispitivanje teksture površine

U ovisnosti o korištenoj mješavini zaštitnog plina ispitana je tekstura površine, odnosno određeni su parametri teksture površine pojedinog uzorka.

Zid odrezan s podloge za navarivanje (slika 25) skeniran je uređajem DAVID SLS-2 3D skener proizvođača DAVID. Analiza skeniranih uzoraka provedena je u programu MountainsMap, verzija 7.4.8663, proizvođača Digital Surf.



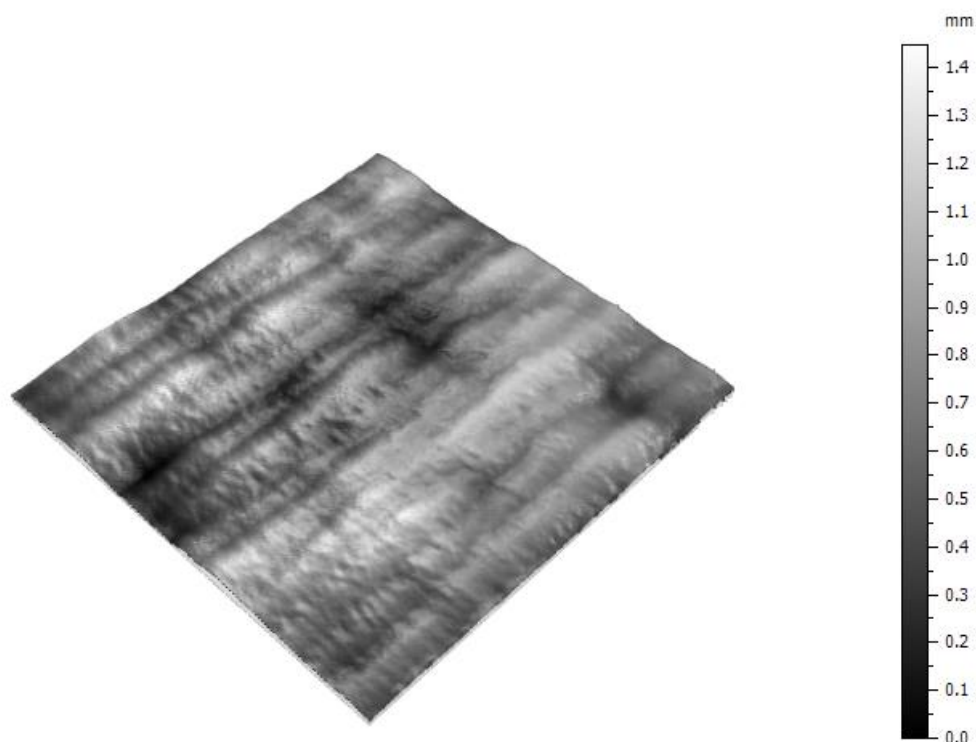
Slika 25. Odrezani zid s podloge za navarivanje [30]

Parametri teksture površine, određeni pomoću programa MountainsMap, navedeni su i opisani u tablici 9. Parametri u programu MountainsMap usklađeni su sa normom ISO 25178.

Tablica 9. Parametri teksture površine

Oznaka	Naziv (engl.)	Opis
Sq, mm	Root mean square height of the surface	Odstupanje srednjeg korijena visina površine
Ssk	Skewness of height distribution	Parametar asimetrije rasipanja visina površine
Sku	Kurtosis of height distribution	Parametar rasipanja oštrina vrhova površine
Sp, mm	Maximum height of peaks	Maksimalna visina vrha površine
Sv, mm	Maximum height of valleys	Maksimalna dubina dna površine
Sz, mm	Maximum height of the surface	Raspon visina površine
Sa, mm	Arithmetical mean height of the surface	Aritmetička sredina visina površine

Na slici 26. prikazan je 3D pogled površine uzorka 2 sa pripadajućom mjernom skalom.



Slika 26. 3D pogled površine uzorka 2

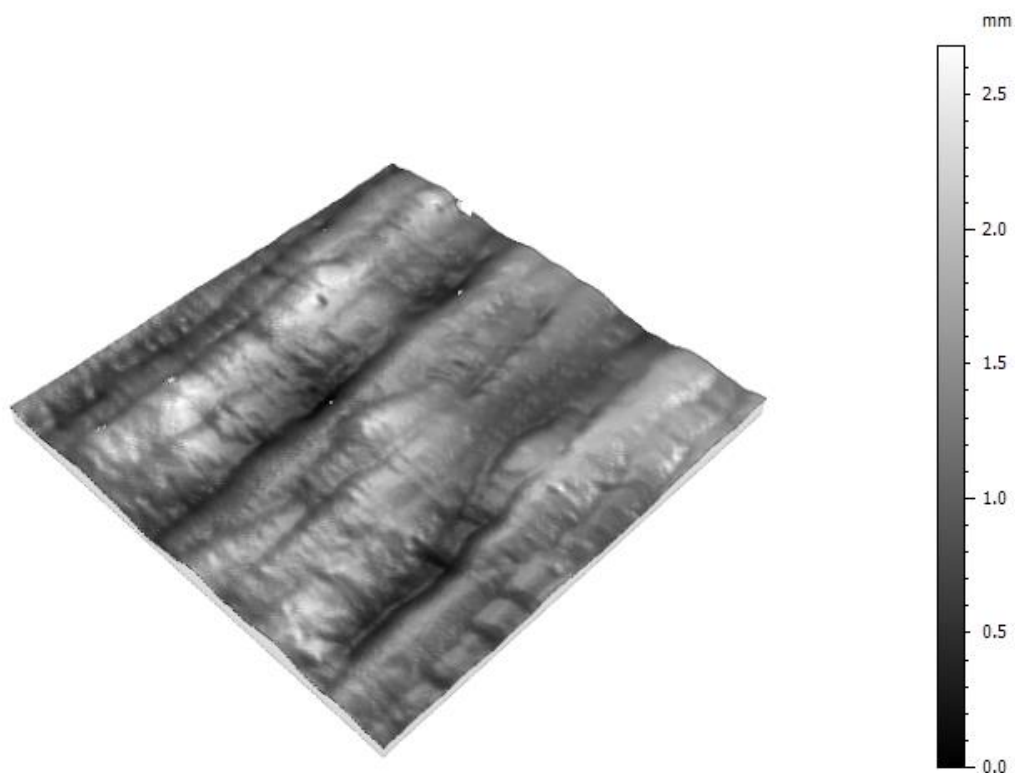
Najviši dijelovi prikazani su svjetlijim tonovima, dok su niži dijelovi površine prikazani tamnijim tonovima. Raspon visina površine iznosi 1,45 mm, a aritmetička sredina visina površine je 0,194 mm.

Tablica 10 prikazuje iznose svih parametara teksture površine za uzorak 2.

Tablica 10. Parametri teksture površine uzorka 2

Parametri teksture površine	
Sq	0,245 mm
Ssk	-0,253
Sku	3,01
Sp	0,626 mm
Sv	0,823 mm
Sz	1,45 mm
Sa	0,194 mm

Na slici 27. prikazana je raspodjela visinskih parametara uzorka 3.



Slika 27. 3D pogled površine uzorka 3

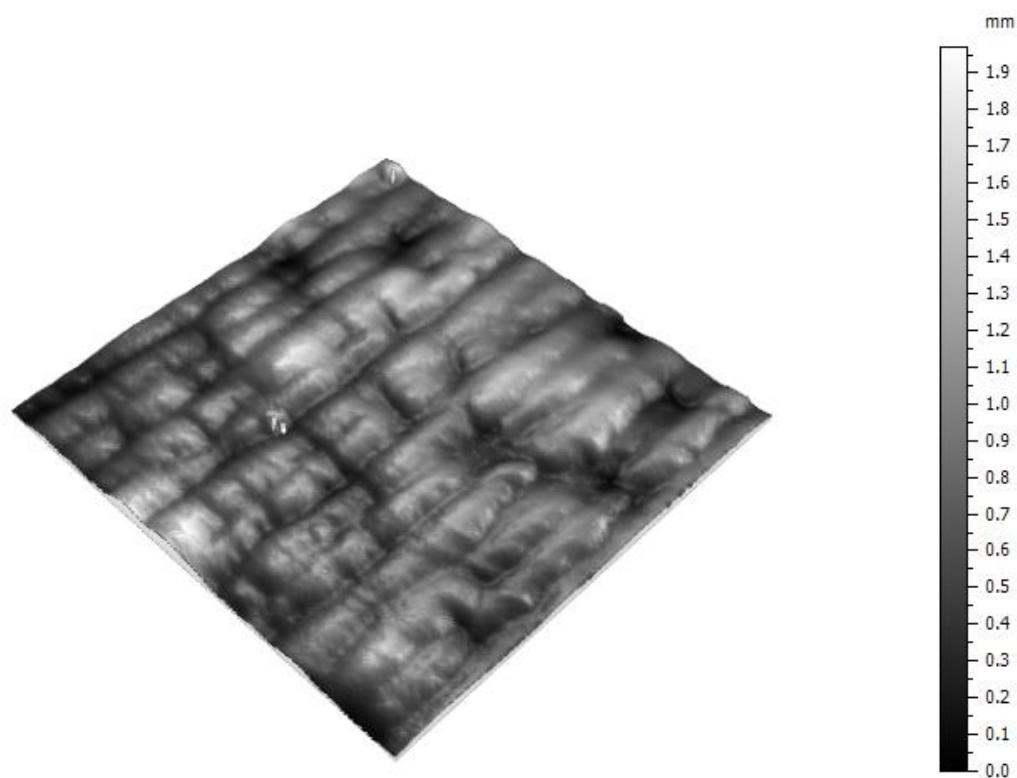
Aritmetička sredina visina površine uzorka 3 iznosi 0,362 mm, a maksimalna visina vrha površine i maksimalna dubina dna površine su podjednake te iznose 1,25 mm te 1,43 mm.

Tablica 11. prikazuje iznose parametara teksture površine uzorka 3.

Tablica 11. Parametri teksture površine uzorka 3

Parametri teksture površine	
Sq	0,448 mm
Ssk	-0,0534
Sku	2,72
Sp	1,25 mm
Sv	1,43 mm
Sz	2,68 mm
Sa	0,362 mm

Slika 28. prikazuje 3D površinu uzorka 4.



Slika 28. 3D pogled površine uzorka 4

Kod uzorka 4 aritmetička sredina visina površine iznosi 0,244 mm, a raspon visina površine iznosi 1,97 mm.

U tablici 12. prikazani su parametri teksture površine uzorka 4.

Tablica 12. Parametri teksture površine uzorka 4

Visinski parametri	
Sq	0,308 mm
Ssk	0,154
Sku	3,02
Sp	1,09 mm
Sv	0,879 mm
Sz	1,97 mm
Sa	0,244 mm

Na slici 29. prikazana je površina uzorka 5 sa pripadnom mjernom skalom.



Slika 29. 3D pogled površine uzorka 5

Kod površine uzorka 5 uočljive su najpravilnije izmjene uzvisina i udubina. Rasipanje je malo, a aritmetička sredina visina površine iznosi 0,287 mm.

Visinski parametri uzorka 5 prikazani su u tablici 13.

Tablica 13. Parametri teksture površine uzorka 5

Parametri teksture površine	
Sq	0,355 mm
Ssk	-0,0619
Sku	2,87
Sp	1,30 mm
Sv	1,02 mm
Sz	2,32 mm
Sa	0,287 mm

4.2. Analiza mikrostrukture

Kako bi se pripremili uzorci za promatranje pod mikroskopom iz zida su izrezane epruvete prikazane na slici 30. Na svakoj epruveti naznačen je broj uzorka i oznaka zaštitnog plina koji se koristio pri izradi iste.



Slika 30. Epruvete izrezane iz zida izrađenog WAAM postupkom

Sve četiri epruvete izvađene su na otprilike istoj visini uzorka. Visina zida na kojoj su izvađene ispitne epruvete naznačena je pravokutnikom na slici 31.



Slika 31. Prikaz pozicije s koje su izvađene ispitne epruvete

Ovako pripremljene epruvete potrebno je izrezati na manju dimenziju kako bi se mogao pripremiti uzorak za promatranje pod mikroskopom. Tračnom pilom GBS 185 Eco AutoCut, prikazanom na slici 32, od svakog uzorka odrezana su tri manja komada da bi se mikrostruktura mogla promatrati u tri različita pogleda.



Slika 32. Tračna pila GBS 185 Eco AutoCut

Nakon rezanja komadi su kratko pobrušeni kako bi se uklonio srh. Izrezani komadi prikazani su na slici 33.



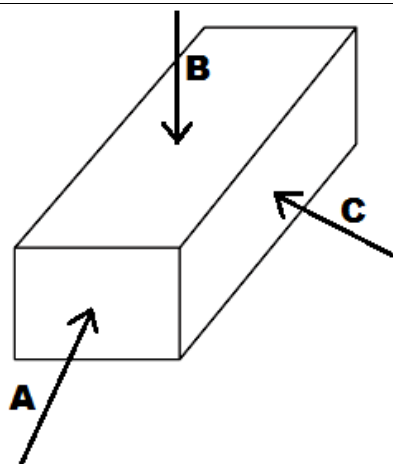
Slika 33. Izgled ispitnih uzoraka nakon rezanja

Sljedeći korak pripreme uzoraka za mikroskop bilo je oblaganje komada polimernom masom pomoću uređaja Pneumet Press prikazanog na slici 34.



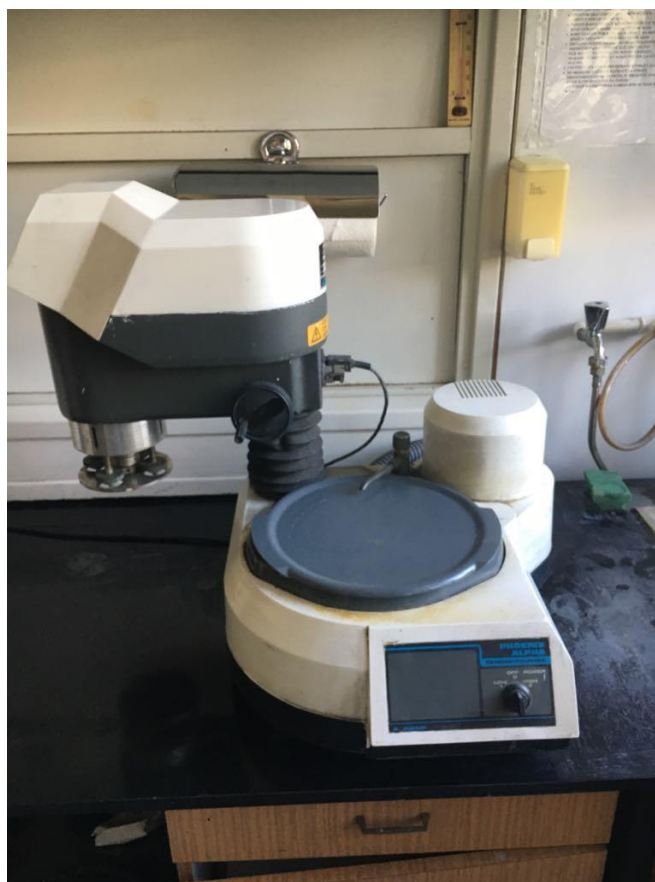
Slika 34. Uređaj Pneumet Press

Sva tri komadića, izrezana od jedne ispitne epruvete, zajedno su stavljena u prešu pazeći da se okrenu tako da se mogu promatrati tri različita usmjerenja (odabrani pogledi sa oznakama prikazani su na slici 35). Nakon postavljanja komadića u prešu, zasuti su polimernom masom te pritisnuti tlakom od 2,5 bar. Komadi su istovremeno grijani vanjskim grijačem na temperaturu 150 °C. Nakon 15 minuta držanja na toj temperaturi grijač je maknut, a komadi su hlađeni pola sata.



Slika 35. Smjerovi analize mikrostrukture s pripadajućim oznakama

Nakon hlađenja uzorci su brušeni (slika 36) različitim brusnim papirima, a počevši od najgrubljeg. Korišteni brusni papiri su redom: P120, P320, P500, P1000, P2400, P4000. Brzina svih koraka brušenja iznosila je 300 min^{-1} uz ručnu silu pritiska i vrijeme brušenja određeno po potrebi. Kod svih koraka brušenja primijenjeno je vođeno hlađenje.



Slika 36. Uredaj za brušenje uzoraka

Nakon brušenja uzorci su polirani pomoću uređaja prikazanog na slici 37. Poliranje je izvedeno u dva koraka. Za oba koraka vrijeme poliranja trajalo je dvije minute, sila pritiska iznosila je 30 N, a broj okretaja u minuti iznosio je 150. U prvom koraku korištena je dijamantna pasta od 3 μm , a u drugom koraku dijamantna pasta od 1 μm . U oba koraka za podmazivanje i čišćenje korišten je lubrikant.



Slika 37. Uređaj za poliranje uzoraka

Zadnji korak pripreme uzoraka je nagrivanje površine. Izgled uzorka nakon brušenja i poliranja, a prije nagrivanja prikazan je na slici 38.



Slika 38. Izgled uzorka prije nagrivanja površine

Uzorci su nagriženi u 10-postotnoj oksalnoj kiselini pri naponu od 8 V i struji od 6 A u trajanju od 30 sekundi. Uređaj za nagrizanje prikazan je na slici 39.



Slika 39. Uređaj za nagrizanje

Na slici 40 prikazan je jedan uzorak prije nagrizanja (desno) i jedan nakon nagrizanja (lijevo).



Slika 40. Nagriženi i nenagriženi uzorak

4.2.1. Analiza svjetlosnim mikroskopom

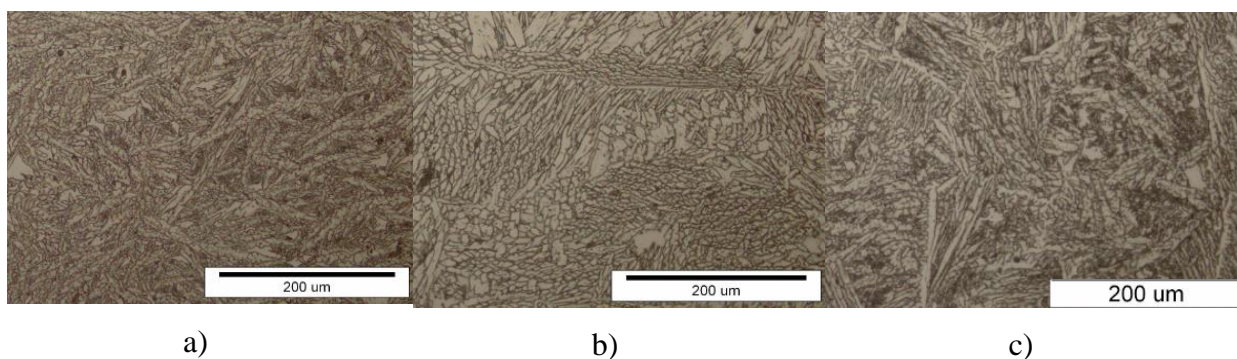
Pripremljeni uzorci promatrani su svjetlosnim mikroskopom Olympus GX51 prikazanim na slici 41.



Slika 41. Svjetlosni mikroskop GX51

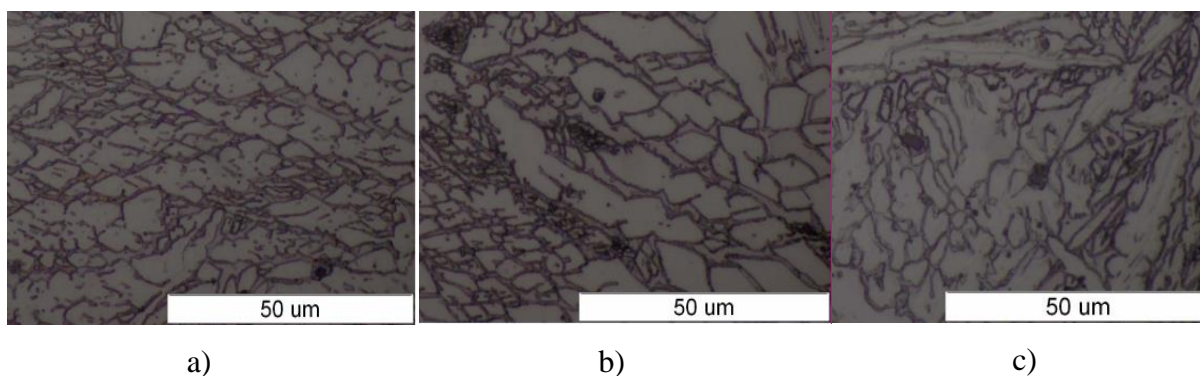
Svako usmjerenje svakog od uzoraka promatrano je pod dva različita povećanja, prvo na povećanju 200 puta, zatim na povećanju 1000 puta.

Na slici 42 prikazana je mikrostruktura uzorka dva u smjeru A, B i C uz povećanje 200 puta.



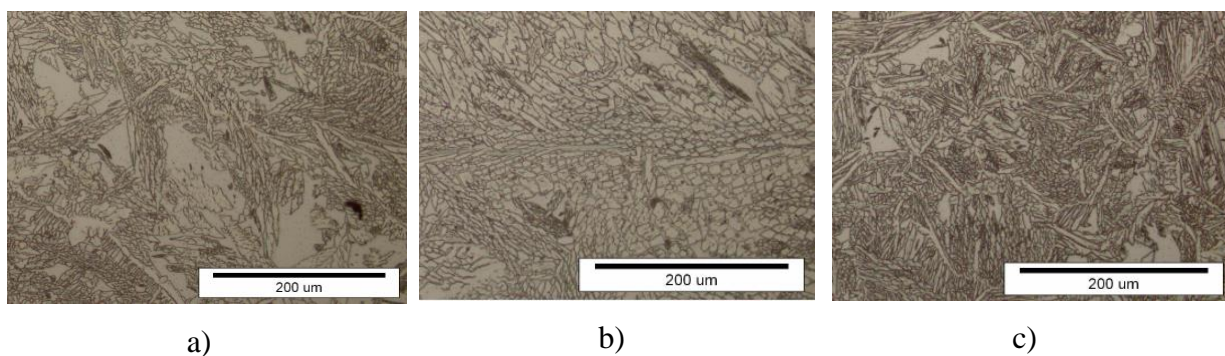
Slika 42. Mikrostruktura uzorka 2 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C

Na slici 43 također su sva tri pogleda uzorka dva, ali pod povećanjem od 1000 puta.

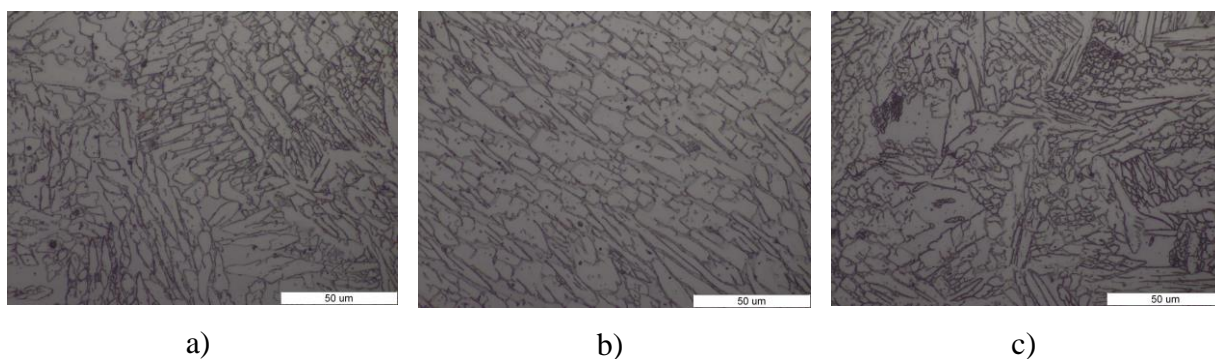


Slika 43. Mikrostruktura uzorka 2 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C

Slika 44 prikazuje tri usmjerenja uzorka 3 pod povećanjem 200 puta, a slika 45 također uzorka tri, ali pod povećanjem 1000 puta.

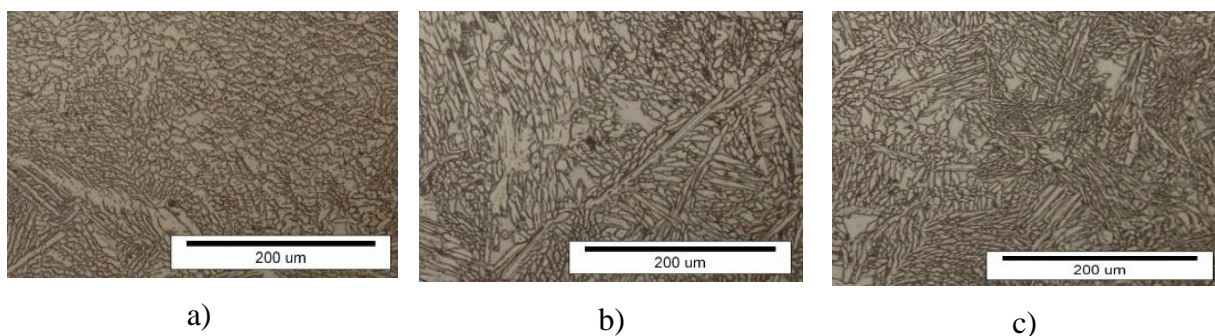


Slika 44. Mikrostruktura uzorka 3 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C

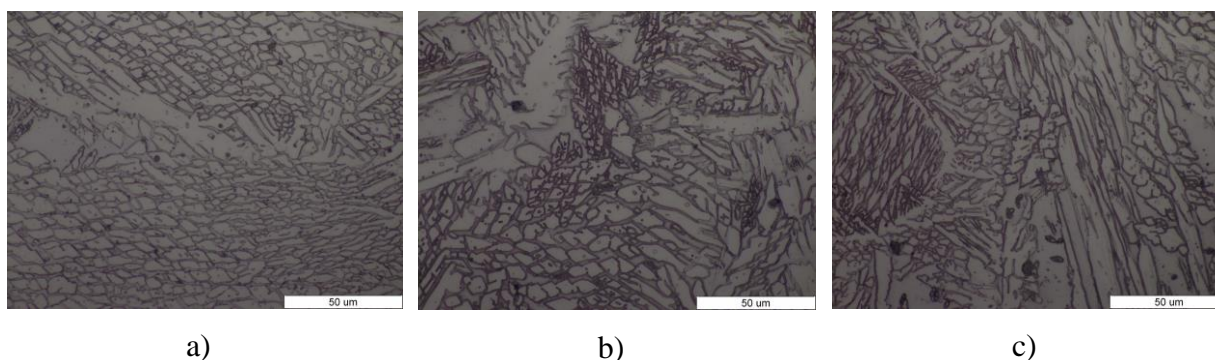


Slika 45. Mikrostruktura uzorka 3 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C

Na slici 46 nalaze se mikrostrukture uzorka 4 povećane 200 puta u sva tri pogleda, a na slici 47 povećane 1000 puta u sva tri pogleda.

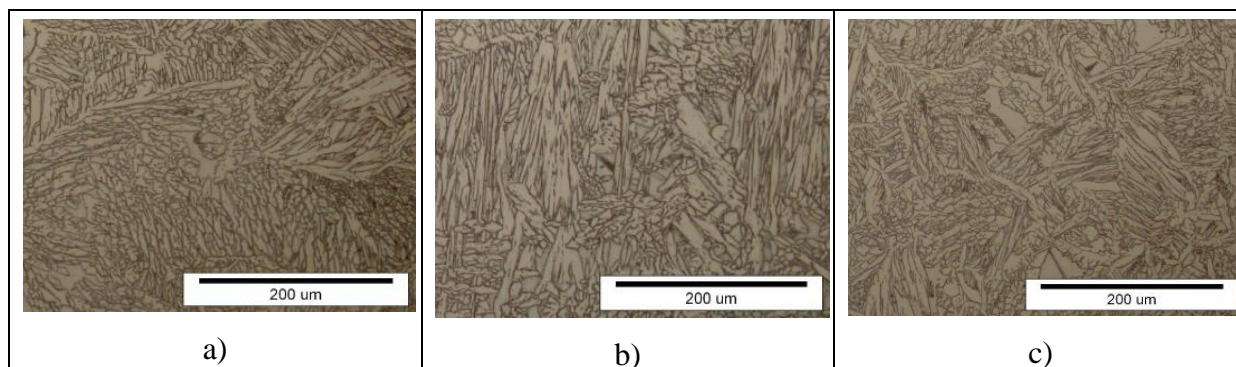


Slika 46. Mikrostruktura uzorka 4 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C

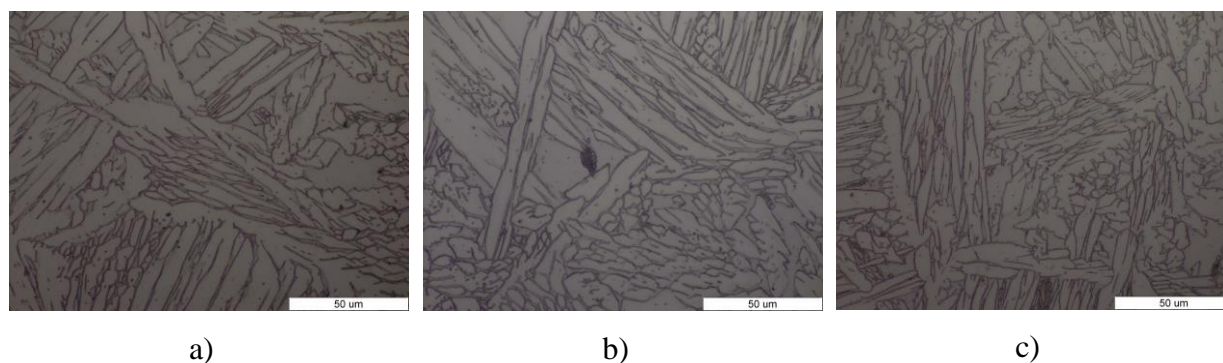


Slika 47. Mikrostruktura uzorka 4 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C

Slike 48 i 49 prikazuju mikrostrukturu uzorka 5 u pogledu A, B i C pod povećanjima 200 i 1000 puta.



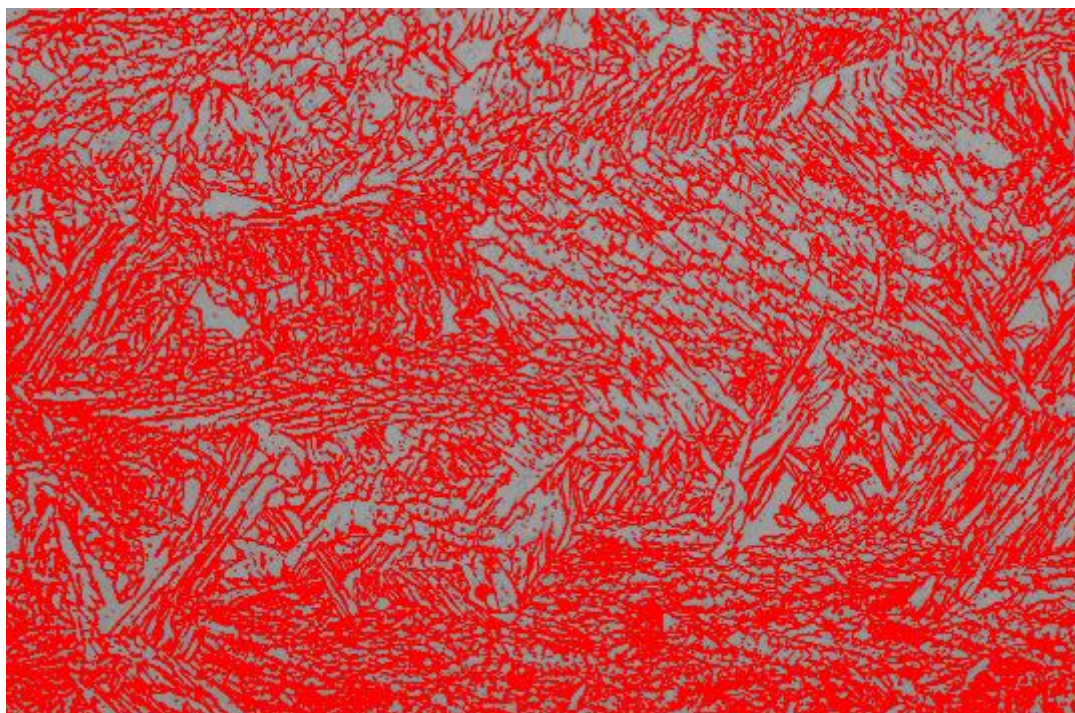
Slika 48. Mikrostruktura uzorka 5 pod povećanjem 200 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C



Slika 49. Mikrostruktura uzorka 5 pod povećanjem 1000 puta; a) pogled A, b) pogled B, c) pogled C

Iz predočenih slika vidljivo je da su zrna u pogledu A pretežno usmjerena vodoravno, u pogledu B dijagonalno, a u pogledu C okomito. Usmjerenost zrna uglavnom prati smjer zavarivanja.

Na slici 50 prikazana je slika iz programa ImageJ koji je korišten za određivanje postotka ferita odnosno austenita u mikrostrukturi.



Slika 50. Analiza mikrostrukture pomoću programa ImageJ

Primjer predložen na slici 50 odnosi se na uzorak 2 u pogledu A. Pomoću programa moguće je izmjeriti približan postotak pojedine faze, a to se radi po principu da se pomoću pomicanja skale tamniji dio slike dodatno zatamnjuje i ta se faza poboja drugom bojom (u ovom slučaju crvena). Nakon obrade slike program omogućava određivanje postotka određene boje (u ovom slučaju crvene) čime je određen udio određene faze. Točnost samih rezultata podložna je rasipanjima budući da je granica do koje će se slika zatamnjivati proizvoljna i određuje se iskustveno.

4.2.2. Analiza mikrostrukture SEM mikroskopom

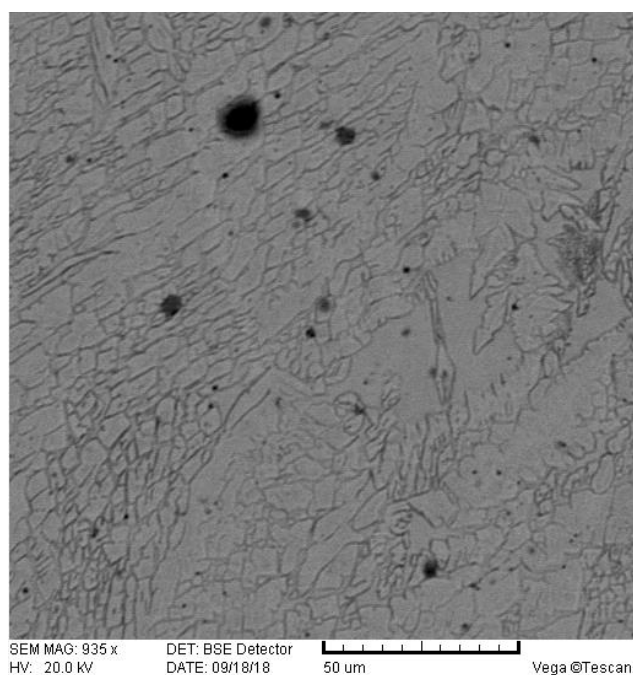
Analiza mikrostrukture SEM mikroskopom provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Korišten je SEM mikroskop proizvođača Tescan prikazan na slici 51.



Slika 51. SEM mikroskop

Korišteni su isti uzorci koji su se promatrali pod svjetlosnim mikroskopom jer je priprema uzoraka provedena za analizu svjetlosnim mikroskopom prikladna i za analizu SEM mikroskopom.

Na slici 52 prikazana je mikrostruktura uzorka 2, a naglasak je stavljen na isticanje uključaka i sekundarnih faza. Povećanje iznosi 935 puta.



Slika 52. Mikrostruktura uzorka 2 promatrana SEM mikroskopom

Na slici 52 lako je uočiti crne točke koje predstavljaju nastale sekundarne faze ili uključke poput nečistoća. Ovi uključci također su vidljivi običnim svjetlosnim mikroskopom.

Slika 53 prikazuje mikrostrukturu uzorka 3, a povećanje iznosi 988 puta.



Slika 53. Mikrostruktura uzorka 3 promatrana SEM mikroskopom

Na slici uzorka 3 može se primijetiti nepravilna orijentacija i izduženost zrna. Također se mogu primijetiti mogući intermetalni spojevi i sekundarne faze u obliku crnih točkica po granicama zrna.

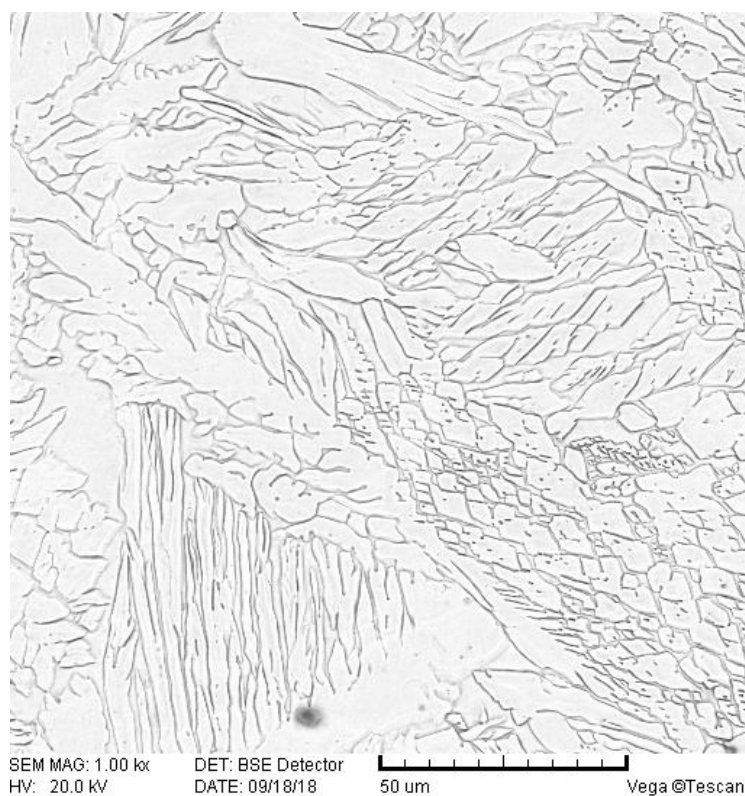
Na slici 54 prikazana je mikrostruktura uzorka 4 povećanog 992 puta.



Slika 54. Mikrostruktura uzorka 4 promatrana SEM mikroskopom

Kod uzorka 4 se, slično kao kod uzorka 3, može primijetiti nepravilnost u mikrostrukturi u odnosu na ono kako mikrostruktura dupleks čelika izgleda prije zavarivanja. Zrna su izdužena i nepravilno orijentirana, a opet su uočljive tamnije nakupine koje predstavljaju uključke i sekundarne faze.

Slika 55 prikazuje mikrostrukturu uzorka 5 povećanog 1000 puta.



Slika 55. Mikrostruktura uzorka 5 promatrana SEM mikroskopom

Na slici 55 mogu se uočiti različite usmjerenosti izduženih zrna te su vidljivi uključci koji su uočeni i na prethodnim slikama.

4.3. Analiza rezultata

Ispitivanjem teksture površine uzoraka utvrđeno je da su uzorak 3 (zaštitna mješavina plina Inoxline C2) i uzorak 5 (zaštitna mješavina plina Inoxline N2) pokazali najveću ujednačenost površine, odnosno parametar asimetričnosti rasipanja visina površine (Ssk) kod njih je bio blizu nuli. Zajednička stavka te dvije mješavine je što u sastavu nemaju kisik. Kada parametar Ssk iznosi nula, to znači da je distribucija najviših i najnižih točaka površine simetrično raspoređena oko glavne ravnine. Najveći parametar Sz (raspon visina površine) ima uzorak 3 i on iznosi 2,68 mm. Najveći parametar Sa (aritmetička sredina visina površine) ima uzorak 3 i ona iznosi 0,362 mm, a najmanji ima uzorak 2, njegova aritmetička sredina visina površine iznosi 0,194 mm.

Analizom slika 42 do 49, pomoću programa ImageJ, utvrđeno je da odnos austenitne i feritne faze, kod svih korištenih mješavina, varira između 40 – 60 % austenita, odnosno ferita. Takav odnos volumnih udjela austenita i ferita je unutar dozvoljenih granica. Ferit se na slikama za koje je korišteno povećanje 200 puta može primijetiti kao kristal bijele boje, a austenit je prikazan sivom bojom.

Za razliku od jednolike mikrostrukture osnovnog materijala, tijekom zavarivanja dobivena je nepravilna mikrostruktura, odnosno zrna su izdužena i nepravilnih su oblika. U odnosu na mikrostrukturu osnovnog materijala nije došlo do značajnog pogrubljenja zrna, uslijed višestrukih unosa topline uzrokovanih sljedećim slojevima, kod svih uzoraka što povoljno djeluje na mehanička svojstva, a udio austenita se blago povećao. Najveće povećanje udjela austenita zapaženo je kod uzorka 5.

Na svim slikama uočljive su crne točke koje mogu biti posljedica nagrizanja ili uključaka prilikom zavarivanja, ali također mogu predstavljati intermetalne faze. Kemijski sastav takvih crni točaka moguće je odrediti elektronskim mikroskopom SEM/EDX (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X – ray detector), ali za ovo ispitivanje nije bio dostupan. Na slikama s povećanjem 200 puta uočene su razlike u usmjerenosti zrna s obzirom na pogled.

Uzorak 5 pokazuje da se kod upotrebe plinske mješavine s dušikom dobiva sitnije zrno što vjerojatno povoljno djeluje na mehanička svojstva materijala.

5. ZAKLJUČAK

Aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom nova je tehnologija koja je još u fazi istraživanja i razvoja. Prednosti aditivne proizvodnje, poput mogućnosti automatizacije te omogućenja izrade komponenti vrlo kompleksne geometrije, čine ju sve konkurentnijom na tržištu. WAAM postupak već se pokazao vrlo ekonomičnim u raznim područjima proizvodnje, a posebno je konkurentan pri izradi dijelova za koje se koriste skupi materijali poput nikla i titana.

Dupleks čelici su široko primjenjiv materijal zbog svojih vrlo dobrih mehaničkih i korozivskih svojstava. U odnosu na druge vrste čelika, proizvodnja dupleks čelika je kompleksna što ga čini skupljim materijalom u odnosu na obične konstrukcijske čelike. Zbog nešto više cijene, prednosti WAAM postupka, u pogledu uštede materijala, čine dupleks čelike zanimljivim izborom dodatnog materijala.

Analizom teksture površine uzoraka izrađenih u zaštiti četiri različite plinske mješavine utvrđeno je da je tekstura površine najujednačenija kod uzoraka koji su izrađeni u zaštiti mješavine koja u svome sastavu ne sadrži kisik.

Analizom mikrostrukture uzoraka uočen je negativan utjecaj zavarivanja na mikrostrukturu dupleks čelika zbog čega je bitno oprezno odrediti parametre zavarivanja kako bi se postigla mikrostruktura što sličnija mikrostrukтури osnovnog materijala.

Usporedbom slika dobivenih svjetlosnim i SEM mikroskopom utvrđeno je da se u zaštiti svih plinskih mješavina mikrostruktura znatno razlikuje od one osnovnog materijala, udio ferita i austenita se mijenja, zrna su deformirana i izdužena, a na svim slikama moguće je uočiti crne točke nepoznatog kemijskog sastava.

Budući da je analizom parametara hrapavosti površine kod uzorka 5 uočena najbolja simetrija najviših i najnižih vrhova i ujednačenost površine te da su analize slika mikrostrukture pokazale da uzorak 5 ima nešto veći udio austenita te sitnije zrno, što očekivano povoljno djeluje na mehanička svojstva, može se zaključiti da plinska mješavina Inoxline N2 daje najbolje rezultate.

LITERATURA

- [1] ASTM F2792-12a: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies ASMT International, 2012.
- [2] Pilipović A.: Polimeri: Časopis za plastiku i gumu, Vol. 33, No. 3-4, 2013.
- [3] Pilipović A.: Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernog prototipa, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [4] Videršćak D.: Primjena aditivnih postupaka u automobilskoj industriji, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
- [5] Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D., Li, H.: Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015.
- [6] Ilić D.: Optimizacija prijenosa metala za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [7] Godec D., Šercer M.: Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [8] Ding, D., Pan, Z., Cuiuri D., Li H.: Process Planning Strategy for Wire and Arc Additive Manufacturing, University of Wollongong, 2014.
- [9] Busachi A., Erkoyuncu A. J., Martina F., Ding J.: Designing a WAAM Based Manufacturing System for Defence Applications, Elsevier, 2015.
- [10] Williams S.W., Martina F., Addison A.C., Ding J., Pardal G., Colegrove P.: Wire + Arc Additive Manufacturing, Materials Science and Technology, 2016.
- [11] Williams S.: WAAMMat, Welding Engineering And Laser Processing Centre, Cranfield University, 2016.
- [12] Donoghue J., Antonysamy A.A., Martina F., Colegrove P.A., Williams S.W., Pragnell P.B.: The effectiveness of combining rolling deformation with Wire-Arc Additive Manufacture on β -grain refinement and texture modification in Ti-6Al-4V, Elsevier, 2016.
- [13] Erikson M., Lervag M., Sorensen C., Robertstad A., Bronstad B.M., Nyhus B., Aune R., Ren X., Akselsen O.M.: Additive manufacture of superduplex stainless steel using WAAM, Trondheim, Norveška, 2018.

- [14] Posch G., Chladil K., Chladil H.: Material properties of CMT-metal additive manufactured duplex stainless steel blade-like geometries, International Institute of Welding, 2017.
- [15] Lei J., Jiping L., Changmeng L., Chenchen J., Hongli F., Shuyuan M.: Microstructure and mechanical properties of 304L steel fabricated by arc additive manufacturing, School of Mechanical Engineering, Beijing, China, 2017.
- [16] Martina F., Williams S.: Wire + Arc additive manufacturing vs. traditional machining from solid: a cost comparison, Welding Engineering and Laser Processing Centre, Cranfield University, 2015.
- [17] Ding J., Martina F., Williams S.: Production of large metallic components by additive manufacture – issues and achievements, Welding Engineering and Laser Processing centre, Cranfield University, 2015.
- [18] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357631301-0-ssnc_9i10_pred_tekst.pdf, učitano 16.8.2018.
- [19] Rede V.: Utjecaj mikrostrukture zavara dupleks čelika na otpornost prema trošenju, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2004.
- [20] Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels, Revised edition, International Molybdenum Association, 2001.
- [21] Russell S.W., Lundin C.D.: The development of qualification standards for cast duplex stainless steel, Behaviour of Duplex Stainless Steel Casting, Vol. 2., 2005.
- [22] Smuk O.: Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels, Royal Institute of Technology, Sweden, 2004.
- [23] Pohl M., Storz O., Glogowski T.: Effect of Sigma-Phase Morphology on the Properties of Duplex Stainless Steels, Ruhr-University, Bochum, Germany, 2005.
- [24] Biezma M.V., Lorca-Insern N., Loper-Jimenez I., Lopez-Luque H.: Materials Characterization, Vol 112., str. 20-29., Elsevier, 2012.
- [25] Ravishankar K.S., Shamanth V.: Results in Physics, Vol 5., str. 297-303., Elsevier, 2015.
- [26] Rede V., Žmak I.: Analiza osnovne mikrostrukture i mikrostrukturnih promjena u dupleks čeliku, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu
- [27] Folkhard E.: Welding Metallurgy of Stainless Steels, Springer-Verlag, Wien New York, 1988.
- [28] Otokumpu Stainless AB: Handbook of Stainless Steel, Avesta Research Centre, Avesta, Sweden, 2013.

-
- [29] Charles J.: Duplex Stainless Steels, A review after DSS '07 held in Grado
- [30] Udbinac D.: Primjena dupleks čelika za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.

PRILOZI

I. CD-R disc